



Influence des ions oxydants issus de la dissolution du combustible nucléaire utilisé sur le comportement des matériaux de structures

Alexis Fallet

► To cite this version:

Alexis Fallet. Influence des ions oxydants issus de la dissolution du combustible nucléaire utilisé sur le comportement des matériaux de structures. Matériaux. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONT009 . tel-01318046

HAL Id: tel-01318046

<https://theses.hal.science/tel-01318046>

Submitted on 19 May 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivrée par **Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale **Science Chimique
Balard (ED459)**
et de l'unité de recherche **ICSM**

Spécialité : Chimie et Physicochimie des matériaux

Présentée par **Alexis FALLET**

**Influence des ions oxydants issus de la
dissolution du combustible nucléaire utilisé
sur le comportement des matériaux de
structures**

Soutenue le 16/12/2015 devant le jury composé de

Mr Marc CRETIN, Professeur, Université Montpellier	Président
Mme Sylvie DELPECH, Docteur, Institut de Physique Nucléaire	Rapporteur
Mr Vincent VIVIER, Directeur de recherche, UPMC	Rapporteur
Mme Fanny BALBAUD, Docteur, CEA Saclay	Examineur
Mr Philippe MOISY, Directeur de recherche, CEA Marcoule	Examineur
Mr Valentin ROHR, Docteur, AREVA	Examineur
Mme Nathalie GRUET, Docteur, CEA Saclay	Invité
Mme Sandrine COSTENOBLE, Docteur, CEA Marcoule	Invité



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE 1 : ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE	10
1.1.Introduction	10
1.2.Etude bibliographique	10
1.2.1. <i>Le milieu acide nitrique</i>	10
1.2.2. <i>Comportement redox du plutonium en milieu acide</i>	12
1.2.3. <i>Comportement redox du couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide</i>	16
1.2.4. <i>Conclusion</i>	17
1.3.Résultat : cinétique électrochimique	17
1.3.1. <i>Etude expérimentale électrochimique du plutonium en milieu acide nitrique</i>	18
1.3.2. <i>Etude du couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu HNO₃</i>	32
1.4.Analogie Plutonium-Cerium en milieu HNO₃	37
1.4.1. <i>Potentiel standard apparent du couple Pu(IV)/Pu(III)</i>	37
1.4.2. <i>Potentiel standard apparent du couple Pu(VI)/Pu(V)</i>	39
1.4.3. <i>Coefficient de diffusion du Pu(IV) et du Pu(VI)</i>	40
1.5.Conclusion	41
CHAPITRE 2 : ÉTUDE DE LA CORROSION	43
2.1.Introduction	43

2.2. Etude bibliographique	43
2.2.1. Généralités	43
2.2.2. Comportement de l'acier 304L en milieu acide nitrique	45
2.2.3. Comportement de l'acier 304L en milieu HNO_3 en présence de Pu(VI)	46
2.2.4. Comportement de l'acier 304L en milieu HNO_3 en présence de Ce(IV)	48
2.2.5. Corrosion intergranulaire	52
 2.3. Comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L pour différentes températures	 53
2.3.1. Etude expérimentale préliminaire en milieu acide nitrique 4 mol/L	53
2.3.2. En présence de Ce(IV)	58
2.3.3. En présence de Pu(VI)	78
 2.4. Mécanisme de dissolution de la couche d'oxydes de l'acier 304L en milieu HNO_3 en présence ou non d'espèces oxydantes (Ce(IV) et V(V))	 82
2.4.1. Analyse de la couche d'oxydes formée par l'acier 304L dans différentes conditions d'immersion	82
2.4.2. Contribution à la compréhension du mécanisme de dissolution	89
2.4.3. Proposition d'un nouveau mécanisme de dissolution de la couche d'oxydes de l'acier 304L en milieu acide nitrique	94
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	 98

Glossaire

A	Terme de Debye et Huckel (0,5108 à 25°C)
a_i	Activité du composé i dans la solution étudiée
a_{H_2O}	Activité de l'eau
Abs	Absorbance
C_i	Concentration de l'espèce i (mol/L)
C_j^*	Concentration de l'espèce j à l'électrode de travail (mol/L)
C^0	Concentration molaire de la solution contenant 100% d' HNO_3 (mol/L)
D	Coefficient de diffusion (m^2/s)
$D_{i,j}$	Coefficient de diffusion de l'espèce i ou j ($m^2.s^{-1}$)
e	Charge élémentaire ($1,6021.10^{-19}$ C)
E	Potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence (V)
$E_{initial}$ (Ei)	Potentiel initial de l'électrode de travail (V)
E_{final} (Ef)	Potentiel final de l'électrode de travail (V)
E^0	Potentiel standard du couple redox en solution (V)
$E^{0'}$	Potentiel standard apparent (V)
ΔE_p	Différence de potentiel de pic (V)
E_{p_a}	Potentiel de pic anodique (V)
E_{p_c}	Potentiel de pic cathodique (V)
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague (V)
$E_{p_{1/2}}$	Demi potentiel de pic (V)
E_a	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)
E_{corr}	Potentiel de corrosion (V)
E_{redox}	Potentiel redox de la solution (V)
E_{we}	Potentiel imposé à l'électrode de travail (V)
E_x	Energie des rayons X (J)
E_l	Energie de liaison (J)
E_c	Energie cinétique (J)
F	Constante de Faraday (96480 C.mol $^{-1}$)
F	Constante de Faraday (96485 C.mol $^{-1}$)
I	Intensité (A)
I_L	Intensité limite (A)
$I_L^{Ox/Red}$	Intensité limite liée à la réaction d'oxydation ou de réduction (A)
I_{corr}	Courant de corrosion (A)
I_p	Courant de pic (A)
I_{p_a}	Courant de pic anodique (A)
I_{p_c}	Courant de pic cathodique (A)
I_s	Force ionique de la solution (mol.kg $^{-1}$)
J	Densité de courant (A.m $^{-2}$)
J_{corr}	Densité de courant de corrosion (A.m $^{-2}$)
k	Constante à déterminer
k^0	Constante de vitesse standard (m.s $^{-1}$)
k_B	Constante de Boltzmann ($1,381.10^{-23}$ J.K $^{-1}$)
M_{HNO_3}	Masse molaire de l'acide nitrique (g.mol $^{-1}$)
M_{H_2O}	Masse molaire de l'eau (g.mol $^{-1}$)
m	Molalité (kg.mol $^{-1}$)
m_i	Molalité de l'espèce i (kg.mol $^{-1}$)
m_{HNO_3}	Molalité de l'acide nitrique (kg.mol $^{-1}$)
N_A	Constante d'Avogadro ($6,022.10^{23}$ mol $^{-1}$)
n	Nombre d'électrons échangés
N_i	Nombre de mole du constituant i (mol)
n_c	Nombre de cycles réalisés
P_{HNO_3}	Pression partielle de l'acide nitrique (Pa)
P_{H_2O}	Pression partielle de l'eau (Pa)
P_{totale}	Pression totale régnant au-dessus de la solution (Pa)
Q	Charge électrique qui traverse l'électrode de travail (C)

R	Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
r_H	Rayon hydrodynamique de la molécule (m)
S	Surface de l'électrode (m^2)
T	Température (K)
T_r	Température de référence (298,15 K)
t	Temps (s)
t_{CIG}	Temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire de corrosion intergranulaire (jours)
V_{corr}	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m/an}$)
$V_{s\ i}$	Vitesse de corrosion aux premiers instants, calculée par le modèle SCIANS Géométrique ou Analytique (mm/an)
V_j	Vitesse de corrosion du régime de corrosion intergranulaire stationnaire
$V_{j\ i}$	Vitesse de corrosion du régime de corrosion intergranulaire calculée par le modèle SCIANS Géométrique ou Analytique (mm/an)
X_{HNO_3}	Fraction molaire de l'acide nitrique en solution
y, z, Ω	Paramètres ajustables dans les relations de Clegg et Brimblecombe
z^i	Charge d'un ion positif (+) ou négatif (-) quelconque en solution
ΔC_p	Capacité calorifique ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
ΔC_p^0	Capacité calorifique de l'état standard ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
$\Delta C_{298,15\text{ K}}^0$	Capacité calorifique de l'état standard à 273,15K ($38,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
$\Delta_r G$	Enthalpie libre de l'acide nitrique (J.mol^{-1})
$\Delta_r G^0$	Enthalpie libre de l'acide nitrique à l'état standard (J.mol^{-1})
$\Delta_r G_1$	Enthalpie libre de l'eau (J.mol^{-1})
α_{HNO_3}	Coefficient de dissociation de l'acide nitrique
α	Coefficient de transfert de charge cathodique
β	Coefficient de transfert de charge anodique
λ	Longueur d'onde (nm)
Γ_1	Dérivée de ΔC_p par rapport à la température
Γ_2	Dérivée de ΔC_{p1} par rapport à la température
γ_s	Coefficient d'activité stœchiométrique
$\gamma_{s,T}$	Coefficient d'activité stœchiométrique à la température T
$\gamma_{s,298,15\text{ K}}$	Coefficient d'activité stœchiométrique à la température de 298,15 K
γ_s^0	Coefficient d'activité stœchiométrique de la solution contenant 100% d' HNO_3
γ_{\pm}	Coefficient d'activité ionique moyen
γ_u	Coefficient d'activité des espèces non dissociées
γ_u^0	Constante à déterminer
θ_f	Température de fusion de la solution de molalité m (K)
θ_f^0	Température de fusion de l'eau pure (273,15K)
ρ_{HNO_3}	Masse volumique de la solution d'acide nitrique (g.cm^{-3})
$\nu_{\text{cinématique}}$	Viscosité cinématique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
η	Viscosité dynamique (Poise)
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i
μ_i^0	Potentiel chimique de l'espèce i à l'état standard
Φ	Coefficient osmotique
Φ_{Tr}	Coefficient osmotique à la température de référence (298,15 K)
ν	Vitesse de balayage (mV/s)
ν_i	Somme des coefficients stœchiométriques de l'électrolyte i
ϑ	Nombre d'ions produits lors de la dissociation (pour l'acide nitrique, 2)
ω	Vitesse de rotation d'une électrode à disque tournant (rotation/min (rpm))
$[i]$	Concentration de l'espèce i (mol/L)

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La France a retenu le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by Extraction) pour le traitement des combustibles nucléaires usés. L'étape préliminaire nécessaire à ce procédé est la dissolution du combustible nucléaire usé qui se réalise en milieu acide nitrique concentré (2 à 6 mol/L) et chaud (proche de 90°C). Du fait de leur pouvoir oxydant ces milieux présentent un pouvoir corrosif vis-à-vis des matériaux constitutifs des installations industrielles.

Les matériaux de structure usuellement utilisés dans cette étape sont le zirconium, le titane et les aciers inoxydables. Compte tenu de leur coût élevé, le zirconium et le titane sont réservés aux situations les plus pénalisantes. Ainsi ce sont les aciers inoxydables austénitiques riches en chrome qui sont largement employés car ils possèdent une bonne résistance à la corrosion dans le milieu acide nitrique due à l'établissement d'une couche d'oxydes protectrice. De plus, il existe une spécification sur le taux de carbone contenu dans ces aciers qui doit être inférieur à 0,03% afin d'éviter la précipitation de carbure de chrome aux joints de grains qui pourrait conduire à une sensibilisation des aciers inoxydables. Plusieurs nuances ont été employées comme matériaux de structure dans les installations françaises : les aciers AISI 304L (X2CrNi18-09), AISI 316L (X2CrNiMo17-12), Uranus 65 (X1CrNi25-20) et Uranus S1N (X1CrNiSi18-15).

Dans les conditions de température et de concentration en acide nitrique rencontrées, l'acier inoxydable 304L a été utilisé comme matériau constitutif de la roue du dissolvant. La libération des ions oxydants en solution provoque une augmentation du pouvoir oxydant du milieu et peut conduire le potentiel de corrosion dans le domaine transpassif de l'acier où le matériau peut subir une corrosion intergranulaire associée à des vitesses de corrosion élevées. Bien que la dissolution continue du combustible nucléaire usé produit des espèces azotées (NO_x) qui limitent usuellement le degré d'oxydation des ions oxydants, il est utile de connaître leurs comportements en corrosion pour mieux prédire la durée de vie des équipements.

Ainsi, l'objectif de cette thèse est de contribuer à la compréhension de l'influence des ions oxydants issus de la dissolution du combustible nucléaire usé sur le comportement des matériaux de structure, à travers la modélisation et l'expérimentation. La manipulation de matières radioactives nécessite des infrastructures particulières et des règles de sécurité/sûreté strictes, ce qui augmente le temps d'acquisition des données expérimentales. Par conséquent, des analogues chimiques non radioactifs simulant certaines propriétés des espèces radioactives sont usuellement utilisés pour permettre l'acquisition davantage de données et d'améliorer et/ou conforter les modèles. Dans le cadre de ces travaux, le comportement du plutonium sera étudié dans les laboratoires ATALANTE (LED/L6) au CEA Marcoule. L'espèce utilisée comme analogue chimique est le cérium qui sera étudié dans les laboratoires du LECNA au CEA Saclay.

La Figure I.1 montre deux schémas de corrosion envisagés pour un acier en milieu acide nitrique en présence d'ions oxydants.

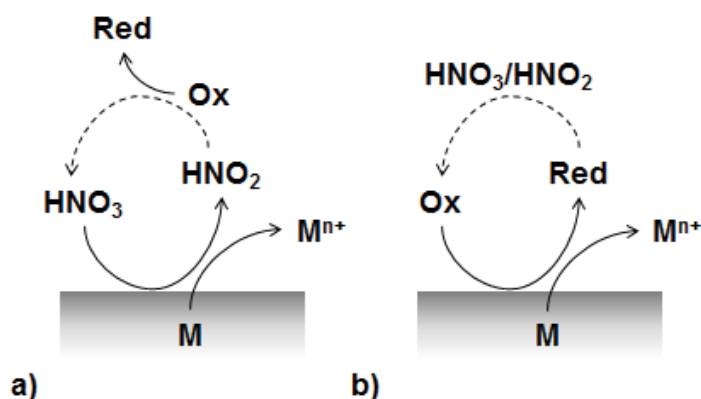


Figure I.1 (a) et (b) : Schémas de corrosion envisagés pour un acier en milieu acide nitrique en présence d'ions oxydants

Dans le premier cas (Figure I.1 (a)), l'acide nitrique contrôle le mécanisme de corrosion et se réduit à la surface de l'acier. L'espèce oxydante est supposée « inerte » en solution (vis-à-vis du mécanisme de corrosion) cependant l'acide nitreux provenant de la réduction de l'acide nitrique peut réagir avec l'espèce oxydante présente en solution et la réduire. Dans le second cas (Figure I.1 (b)), c'est l'espèce oxydante qui se réduit à la surface du métal et qui provoque l'oxydation de ce dernier. L'acide nitrique pourrait être un simple électrolyte ou bien ré-oxyder l'espèce réduite et entretenir le processus de corrosion. Finalement, il apparaît nécessaire d'étudier à la fois le comportement des ions oxydants en solution acide nitrique et le comportement en corrosion de l'acier 304L dans ces milieux.

Ainsi, un premier chapitre présente l'étude de la cinétique électrochimique en solution du plutonium et du cérium en milieu acide nitrique sur électrode inerte. Il permet de mettre en évidence tous les couples redox du plutonium en milieu acide nitrique et de déterminer des constantes thermodynamiques et cinétiques représentatives de ces derniers pour différentes conditions de température et de concentration en acide nitrique. Des transpositions d'évolution (analogie) Pu-Ce permettent d'estimer la variation du potentiel standard apparent et des coefficients de diffusion du plutonium dans des conditions représentatives de la dissolution du combustible. L'ensemble de ces résultats permet de mieux appréhender le comportement du plutonium en solution acide nitrique et constitue une première étape nécessaire pour une modélisation électrochimique.

Puis, une étude du comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique en présence d'ions oxydants (Pu(VI), Ce(IV)) est réalisée. L'objectif est de contribuer à l'établissement d'un mécanisme de corrosion intégrant les interactions matériau-milieu réactionnel. Une première partie s'intéresse au comportement électrochimique de l'acier 304L dans ces solutions pour déterminer, dans chaque cas, l'espèce qui contrôle le processus redox. Ensuite, l'influence des produits de corrosion sur la réduction d'une espèce oxydante (Ce(IV)) à une électrode inerte et sur acier 304L est étudiée afin de déterminer si leurs interactions avec le milieu ou le matériau doivent être pris en compte dans le mécanisme de corrosion. Enfin, des essais gravimétriques sont effectués pour déterminer des vitesses et morphologies de corrosion représentatives de la cinétique de corrosion. Les résultats en présence de Ce(IV) nous ont conduits à étudier le phénomène de perte progressive de la passivité sur acier 304L en milieu acide nitrique à travers l'analyse de la composition chimique de la couche passive pour mettre en évidence un indicateur de cette transition.

Dans le cadre de la thèse, une étude préliminaire a permis de développer un modèle prédictif (basé sur la littérature) pour déterminer plusieurs données thermodynamiques qui pourraient être utiles pour mieux maîtriser le comportement de l'acide nitrique. Cependant, compte tenu du temps nécessaire à la réalisation des deux premiers volets (solution et corrosion) l'aspect thermodynamique n'a pas pu être développé et relié à l'étude du comportement des ions oxydants en milieu acide nitrique. Néanmoins, la synthèse de ces résultats est présentée dans l'Annexe 3.

CHAPITRE 1

Etude de la cinétique électrochimique

CHAPITRE 1 : ETUDE DE LA CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

1.1. Introduction

Le retraitement des combustibles nucléaires usés repose sur une première étape de dissolution du combustible nucléaire usé. Cette opération se déroule en milieu acide nitrique concentré et chaud. Les actinides (An) et des produits de fissions (PF) sont dissous, ce qui génère de l'acide nitreux (HNO_2) et des oxydes d'azote (NO_x qui consiste en un mélange de NO et NO_2 formés par dismutation de HNO_2) qui vont avoir un impact sur la spéciation. Le milieu de dissolution devient alors très complexe et de nombreuses réactions redox peuvent avoir lieu, en particulier pour les actinides en milieu acide nitrique concentré à des températures élevées. Par conséquent, la connaissance de la spéciation des constituants, et notamment les actinides (degré d'oxydation et complexation) est importante pour mieux comprendre les phénomènes de corrosion et ainsi les mécanismes de corrosion dans ces milieux complexes.

Dans ce milieu, les actinides majeurs en solution sont l'uranium au degré d'oxydation +VI et le plutonium aux degrés d'oxydations +IV et +VI, tous deux présents probablement sous forme de complexe nitrato. L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement redox des trois couples du plutonium (Pu(VI)/Pu(V) , Pu(V)/Pu(IV) et Pu(IV)/Pu(III)) en fonction de la concentration en acide nitrique et de la température.

Compte tenu de l'instabilité des différents degrés d'oxydation du plutonium avec la température ou la concentration d'acide nitrique, il a été choisi d'utiliser un analogue chimique comme le cérium (Ce(IV)/Ce(III)) pour simuler le couple Pu(IV)/Pu(III) en milieu acide nitrique [1.1, 1.2]. En effet, ces deux couples font intervenir les mêmes degrés d'oxydation à travers un échange monoélectronique. Ainsi, le couple redox Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide nitrique est également étudié en fonction de la température et de la concentration d'acide nitrique.

1.2. Etude bibliographique

1.2.1. Le milieu acide nitrique

La chimie du milieu acide nitrique est riche avec un nombre important de composés azotés en équilibre dans la phase liquide, gazeuse et entre les deux phases [1.3-1.7]. La présence de plusieurs mécanismes de réduction autocatalytique et l'instabilité de certains composés azotés rendent la compréhension du milieu acide nitrique particulièrement complexe. Cependant, il a déjà fait l'objet de plusieurs études expérimentales [1.9-1.18] ainsi que des thèses réalisées au CEA [1.3-1.7] pour améliorer la connaissance de ce milieu. Dans le cadre de ces travaux, l'acide nitrique est un électrolyte et par conséquent ce paragraphe propose une synthèse non exhaustive de la littérature pour permettre de mieux appréhender la chimie du milieu acide nitrique et les réactions électrochimiques qui peuvent intervenir et interférer avec l'étude des espèces oxydantes. La Figure 1.1 résume la majorité des équilibres présents en milieu acide nitrique.

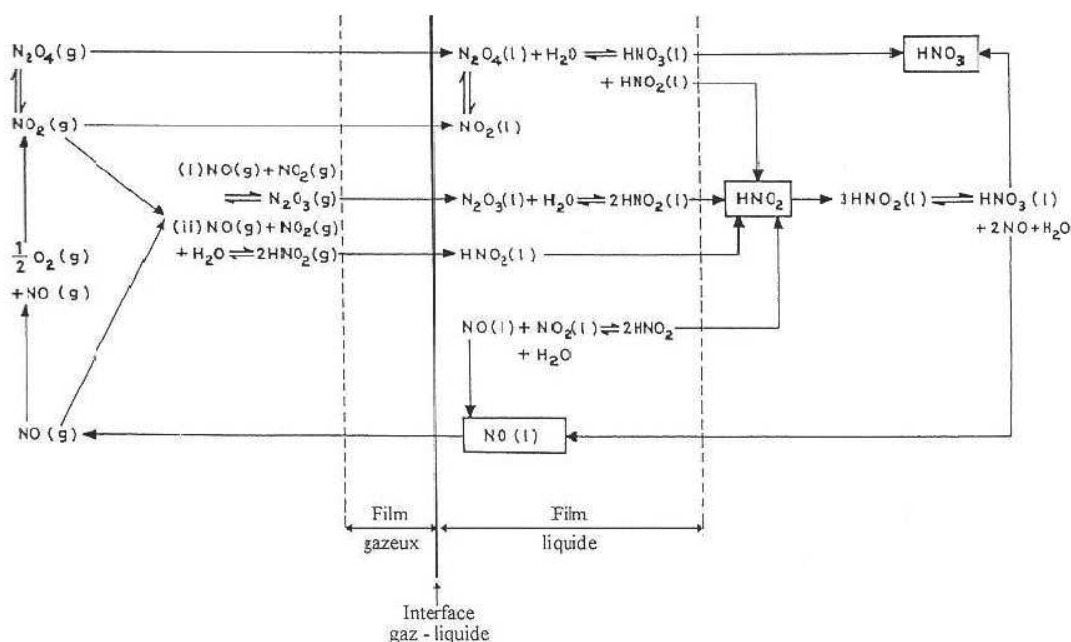


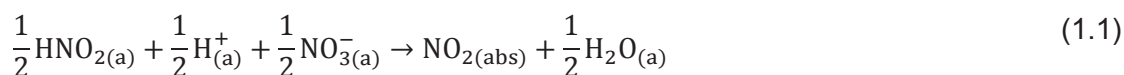
Figure 1.1 : Ensemble des équilibres pouvant se produire dans un milieu HNO_3 [1.8]

La phase liquide est composée majoritairement d'acide nitrique (dissocié ou non) et d'eau. L'acide nitreux (HNO_2) est présent à des concentrations généralement comprises entre $3 \cdot 10^{-8}$ et $3 \cdot 10^{-6}$ mol/L [1.8] qui est instable et se dismute en oxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO_2). L'essentiel de la phase gazeuse est composé d'acide nitrique, d'eau, de dioxygène et de d'oxydes d'azotes (NO et NO_2). Finalement, la solution d'acide nitrique peut être assimilée à un mélange $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-HNO}_2\text{-NO}_x$.

Les espèces HNO_2 et NO_x réduisent les ions oxydants en milieu acide nitrique. Il faut donc limiter leur concentration afin de conserver l'espèce oxydante à son degré d'oxydation le plus important (degré d'oxydation le plus pénalisant pour la corrosion). Néanmoins, lors de l'étude électrochimique, l'acide nitrique peut se réduire selon différents mécanismes (en fonction du potentiel imposé) et conduire à des réactions autocatalytiques qui peuvent augmenter la concentration de ces espèces (HNO_2 et NO_x). Dans le domaine de potentiel étudié (0,6 – 2 V/ESH), deux mécanismes de réduction de l'acide nitrique différents à une électrode inerte sont considérés [1.4].

Zone 1 : $0,9 \text{ V} < E \text{ (V/ESH)} < 1,15 \text{ V}$

Un mécanisme dit de Vetter [1.9-1.11] où l'espèce électroactive semble être $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ (ou NO_2^+) car l'ajout d'acide nitreux n'a pas d'influence sur le courant.

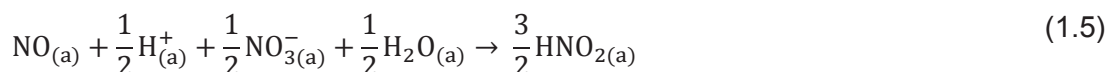
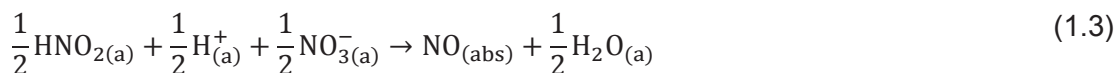


Ce mécanisme n'est pas limité par le transfert de masse (diffusion des espèces négligeable) et est donc indépendant de l'agitation de la solution ou de la vitesse de rotation de l'électrode. La

réaction autocatalytique se réalise à la surface de l'électrode et conduit à une augmentation de la concentration en acide nitreux (HNO_2).

Zone 2 : $0,6 \text{ V} < E \text{ (V/ESH)} < 0,9 \text{ V}$

Un mécanisme dit de Schmid [1.12-1.16] où l'intensité dépend de la concentration en acide nitreux.



Le mécanisme impliquant les équations (1.3-1.5) est valable pour des vitesses de rotation de l'électrode supérieures à 100 rpm et un potentiel inférieur à 0,8 V/ESH. Dans le cas contraire, le mécanisme est hétérogène (la réaction chimique a lieu à l'électrode) et seules les réactions (1.3) et (1.5) ont lieu. Ce processus dépend de la vitesse de rotation de l'électrode et de la vitesse de balayage.

Dans les deux cas, la réaction autocatalytique conduit à une augmentation de la concentration en acide nitreux (HNO_2) et donc en oxyde d'azote (NO_x) par dismutation.

1.2.2. Comportement redox du plutonium en milieu acide

En milieu acide, le plutonium prend les formes suivantes au degré d'oxydation +III à +VI : Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} [1.21] sans présumer de la complexation, c'est-à-dire sous la forme trans « di-oxo » pour les degrés d'oxydation +V et +VI [1.22]. Ainsi, les réactions redox entre les degrés d'oxydation +III/+IV et +V/+VI auront une cinétique plus rapide (simple échange électronique) que la réaction entre le Pu(IV) et le Pu(V) qui met en jeu la formation/rupture de liaisons oxygène. La Figure 1.2 montre des courbes I-E obtenues par Kihara *et al.* [1.23] à une électrode statique ou disque tournant ($\omega = 1000 \text{ rpm}$, $v = 5 \text{ mV/s}$) pour des solutions initiales de Pu(III), Pu(IV) et Pu(VI) $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ dans HNO_3 1 mol/L à 25°C .

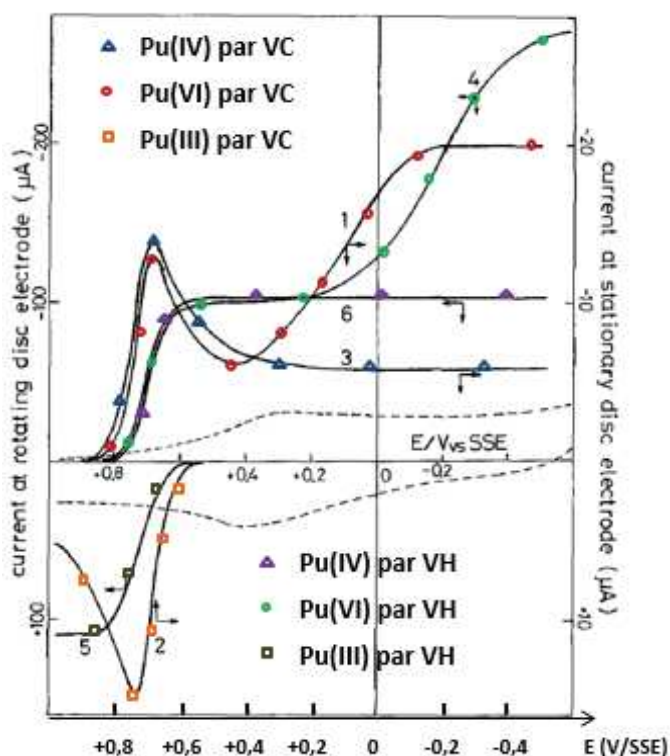


Figure 1.2 : Courbes I-E obtenues par voltamétrie hydrodynamique (VH) ou voltamétrie cyclique (VC) de $1,12 \cdot 10^{-3}$ mol/L de plutonium en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C. Espèce initialement présente : Pu(III) (2, 5, marqueurs carrés), Pu(IV) (4, 6, marqueurs triangles) et Pu(VI) (1, 3, marqueurs ronds), - - - courant résiduel sans plutonium. Courbes 1-3 obtenues à une électrode statique ($v = 5$ mV/s) et 4-6 obtenues à une électrode à disque tournant ($\omega = 1000$ rpm) [1.23]

Dans le cas d'une solution initiale de Pu(III), seule l'oxydation du Pu(III) en Pu(IV) est observée entre 0,5 et 0,9 V/SSE. Pour une solution initiale de Pu(IV), la réduction du Pu(IV) en Pu(III) apparaît dans un domaine de potentiel compris entre 0,8 et 0,4 V/SSE. Enfin, pour une solution initiale de Pu(VI), la réduction du Pu(VI) en Pu(V) apparaît à 0,7 V/SSE avec un potentiel et une intensité légèrement différente de la réduction du Pu(IV) en Pu(III). Une seconde réduction se produit dans un domaine de potentiel compris entre 0,4 et -0,2 V/SSE. Kihara *et al.* attribuent ce pic à la réduction de Pu(V) en Pu(III). Dans leurs essais, les auteurs n'observent pas l'oxydation du Pu(IV) en Pu(V) en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C [1.23]. Donc, l'espèce du plutonium initialement présent en solution a une influence sur l'étude électrochimique et les couples redox mis en jeu.

Le couple Pu(IV)/Pu(III) est le plus étudié en milieu acide nitrique compte tenu de son intérêt dans l'étape de dés extraction réductrice du procédé PUREX [1.24]. Le Tableau 1.1 regroupe les potentiels standard apparents, E^0 , du couple Pu(IV)/Pu(III) et le coefficient de diffusion du Pu(IV) en milieu HNO_3 et HClO_4 1 mol/L à 25°C.

Tableau 1.1 : Potentiels standard apparents du couple Pu(IV)/Pu(III) et coefficient de diffusion du Pu(IV) en milieu HNO₃ et HClO₄ 1 mol/L à 25°C

Paramètre	Acide	Valeur	Référence
E ⁰ (V/ESH)	HClO ₄	0,982	[1.25]
	HNO ₃	0,931	[1.26]
	HNO ₃	0,936	[1.27]
	HNO ₃	0,922	[1.28]
	HNO ₃	0,928	[1.29]
	HNO ₃	0,932	[1.30]
	HNO ₃	0,919	[1.23]
D _{Pu(IV)} 10 ⁻¹⁰ m ² /s	HNO ₃	1,19	[1.26]
	HNO ₃	4,6	[1.28]
	HNO ₃	5,6	[1.29]

Il apparait que les valeurs du potentiel standard apparents du couple Pu(IV)/Pu(III) en milieu acide nitrique sont en bon accord et qu'une valeur moyenne peut être estimée autour de 0,92 V/ESH. Cette valeur est inférieure à celle reportée en milieu acide perchlorique (0,982 V/ESH). Cette différence est probablement due à la complexation par les anions nitrate. Le potentiel standard apparent peut être défini au travers de la loi de Nernst (équation (1.6)).

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (1.6)$$

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log \left(\frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} \right) + \frac{2,303RT}{nF} \log \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) \quad (1.7)$$

$$E^{0'} = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log \left(\frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} \right) \quad (1.8)$$

Le coefficient de diffusion du Pu(IV) a été mesuré par trois auteurs en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C. Les valeurs de Georgette [1.28] et Casadio [1.29] sont proches mais la valeur reportée par Kim [1.26] diffère des deux autres auteurs.

Le couple Pu(VI)/Pu(V) est moins étudié en milieu acide nitrique. En effet, seule l'équipe de Kihara *et al.* a déterminé son potentiel standard apparent en milieu HNO₃ 1 mol/L à 25°C (0,909 V/ESH) [1.23] qui est très proche de celui évalué en milieu HClO₄ 1 mol/L à 25°C (0,913 V/ESH) [1.25]. La proximité de ces valeurs entre les deux milieux semble indiquer que la complexation du Pu(VI) en milieu acide nitrique est faible.

Actuellement, le couple Pu(V)/Pu(IV) a été peu étudié en milieu acide nitrique puisque l'oxydation du Pu(IV) en Pu(V) jamais été identifiée. Seule la réduction du Pu(V) en Pu(IV) a été observée par l'équipe de Kihara [1.23] et apparaît à un potentiel de 0,029 V/ESH. Les auteurs précisent que cette valeur dépend de la vitesse de rotation de l'électrode et n'est pas reproductible. En effet, à une vitesse de rotation de 1500 rpm, Kihara *et al.* détermine un potentiel à partir duquel la réduction se produit et qui vaut 0,009 V/ESH. Cependant, lors d'une seconde expérience dans des conditions identiques, il obtient un potentiel de 0,051 V/ESH.

Stabilité et complexation du plutonium en milieu acide nitrique

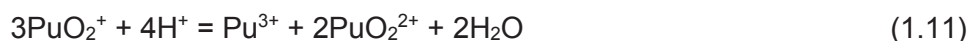
Les degrés d'oxydation +IV et +VI du plutonium sont chimiquement stables, respectivement dans une solution d'acide nitrique de concentration inférieure à 5 mol/L et supérieure à 8 mol/L. L'espèce Pu(III) n'est jamais stable et s'oxyde en milieu acide nitrique par une réaction catalysée par HNO₂ [1.21]. L'espèce Pu(V) est également instable et peut se dismuter en milieu acide nitrique selon l'équilibre :



La présence de plusieurs espèces du plutonium à des degrés d'oxydation différents peut conduire à un réarrangement :



Ce qui conduit à l'équation globale suivante :



Enfin, il est admis que la complexation des ions actinide, suit l'ordre suivant [1.31] :



Selon Cleveland [1.32] le Pu(VI) peut être présent sous deux formes complexes : PuO₂(NO₃)⁺ et PuO₂(NO₃)₂ pour une acidité inférieure à 4 mol/L. Cependant, cette étude indique également que le Pu(VI) semble se trouver majoritairement sous forme cationique (PuO₂²⁺) pour toutes les concentrations en acide nitrique.

La spéciation du Pu(IV) dans ce milieu est davantage étudiée, il est présent sous forme : Pu⁴⁺, Pu(NO₃)₃³⁺, Pu(NO₃)₂²⁺, Pu(NO₃)₄ et Pu(NO₃)₆²⁻ et la répartition de ces complexes en solution dépend de la concentration en nitrate NO₃⁻ [1.33, 1.34] (Annexe 1.1).

1.2.3. Comportement redox du couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide

Le couple Ce(IV)/Ce(III) est peu étudié en milieu acide nitrique car le Ce(IV) n'est pas stable thermodynamiquement. Néanmoins, ce couple a été plus largement étudié dans l'acide sulfurique (milieu plus complexant que l'acide nitrique). Le Tableau 1.2 regroupe les constantes thermodynamiques et cinétiques pour différentes concentrations d'acide nitrique comprises entre 1 et 6 mol/L à 25°C. L'Annexe 1.2 regroupe ces données en milieu H₂SO₄ à 25°C.

Tableau 1.2 : Constantes thermodynamiques et cinétiques pour différentes concentration d'HNO₃ comprise entre 1 et 6 mol/L à 25°C

[HNO ₃] (mol/L)	E ^{0'} (V/ESH)	D _{Ce(VI)} (m ² /s)	k ⁰ (m/s)	ΔEp (V)	Référence
0,1	1,40	5,5.10 ⁻¹⁰	1,4.10 ⁻⁴	0,56	[1.35]
1	1,34				[1.35]
1	1,578			0,31	[1.37]
1	1,74	6,2.10 ⁻¹⁰	1,1.10 ⁻⁴		[1.36]
3	1,73	6,2.10 ⁻¹⁰	1,1.10 ⁻⁴		[1.36]
5	1,72	6,8.10 ⁻¹⁰	2,3.10 ⁻⁴		[1.36]
6	1,71	6,9.10 ⁻¹⁰	2,6.10 ⁻⁴		[1.36]

Il apparait que le potentiel standard apparent diminue lorsque la concentration en acide nitrique augmente. Dans la loi de Nernst (équation (1.6)) deux choses peuvent influencer le potentiel :

- La force ionique qui influe sur l'activité des espèces
- La complexation par déplacement des équilibres et stabilisation d'une espèce.

Le manque de données dans la littérature concernant l'évolution de l'activité des espèces en fonction de la force ionique et la spéciation du Ce(IV) en milieu acide nitrique ne permet pas de statuer sur les raisons précises de ces évolutions.

Il existe une disparité des valeurs de potentiel selon les auteurs (en milieu acide nitrique 1 mol/L) : 1,34 V/ESH pour Maeda *et al.* [1.35], 1,578 V/ESH pour Vijayabarathi [1.37] et 1,74 V/ESH pour Wei *et al.* [1.36]. Ces écarts sont importants et ne semblent pas provenir de l'incertitude de mesure. Enfin, il faut noter que les valeurs de potentiel reportées dans le Tableau 1.2 sont supérieures à celles obtenues en milieu H₂SO₄. Cette différence provient probablement de la forte complexation du Ce(IV) par les anions sulfate en milieu acide sulfurique.

Le coefficient de diffusion du Ce(IV) augmente lorsque la concentration en acide nitrique augmente. L'évolution du coefficient de diffusion peut être reliée à la loi de Stokes-Einstein où l'effet de la concentration en acide nitrique est traduit par la viscosité dynamique.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \quad (1.13)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), η la viscosité dynamique (Poise) et r_H le rayon hydrodynamique (m).

Dans le Tableau 1.2, les incertitudes liées à la détermination du coefficient de diffusion via l'électrochimie ne sont pas renseignées. Néanmoins, elles sont généralement supérieures à 10% pour cette technique, ce qui implique que le coefficient de diffusion du Ce(IV) n'est pas très sensible à la concentration en acide nitrique entre 0,1 et 6 mol/L et reste proche de $6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette constatation est en accord avec la loi de Stokes-Einstein puisque la viscosité dynamique augmente peu avec la concentration en acide nitrique, ainsi le coefficient de diffusion reste quasi-constant.

Les valeurs du coefficient de diffusion du Ce(IV) obtenues en milieu acide nitrique sont supérieures à celles reportées en milieu acide sulfurique et les évolutions avec l'acidité sont différentes. En effet, $D_{\text{Ce(IV)}}$ diminue en milieu H_2SO_4 lorsque la concentration d'acide augmente. La différence entre les deux milieux provient probablement de la forte complexation du Ce(IV) par les anions sulfate par rapport aux anions nitrate [1.43], c'est-à-dire de l'affinité de l'espèce qui diffuse (aquo-Ce(IV) ou une forme complexe) avec l'anion.

Enfin, on observe que la constante cinétique de réaction (k^0) diminue pour des concentrations d'acide nitrique comprises entre 0 et 1 mol/L puis augmente pour des concentrations supérieures (entre 1 et 6 mol/L).

1.2.4. Conclusion

Cette étude bibliographique permet de mettre en évidence plusieurs précautions à prendre pour l'étude du comportement électrochimique des ions oxydants en milieu acide nitrique.

Tout d'abord, il est nécessaire de contrôler la composition de la phase gazeuse pour la préparation et la stabilisation des espèces oxydantes à leurs degrés d'oxydation le plus élevé. Par conséquent, il a été décidé d'utiliser un barbotage de gaz inerte pour contrôler la phase gazeuse et ainsi limiter les NO_x . Ce barbotage a lieu en solution avant l'expérience et est maintenu en phase gazeuse durant l'essai électrochimique. Ce protocole couplé à un dosage régulier de l'espèce oxydante permet de s'assurer et de maîtriser son degré d'oxydation en milieu acide nitrique.

Le comportement électrochimique du plutonium en milieu acide nitrique semble dépendre du degré d'oxydation de l'espèce initialement présente en solution. L'état de l'art indique que le couple Pu(IV)/Pu(III) a été largement étudié en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C alors que peu de publications traitent du couple Pu(VI)/Pu(V) et que le couple Pu(V)/Pu(IV) n'a pas encore été étudié dans les milieux acide nitrique. De plus, il existe un réel manque de données dans la littérature à des concentrations d'acide nitrique ou des températures plus élevées.

Enfin, la littérature disponible sur le comportement redox du couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide nitrique permet d'évaluer l'évolution des constantes thermodynamiques et cinétiques avec la concentration d'acide nitrique à 25°C . Néanmoins, les données issues de la littérature ne permettent pas de décrire l'influence de la température et sont insuffisantes pour entreprendre une modélisation du comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) .

1.3. Résultat : cinétique électrochimique

Les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude du comportement électrochimique du plutonium et du cérium en milieu acide nitrique sont décrits dans l'Annexe 1.3. Dans ces milieux oxydants le choix du matériau d'électrode est essentiel. En effet, les matériaux utilisés classiquement comme

le platine et l'or sont électroactifs et peuvent s'oxyder. Les mécanismes interfaciaux sont complexes et les interactions avec les processus redox à une électrode recouverte d'oxydes sont inconnues. Il est alors nécessaire de connaître et maîtriser ces réactions parasites pour pouvoir déterminer des constantes thermodynamiques et cinétiques représentatives du couple redox étudié. Ainsi, l'Annexe 1.4 regroupe les caractéristiques des différentes électrodes de travail inertes utilisées dans cette thèse (or, platine et carbone vitreux) et les précautions d'utilisation dans un milieu acide nitrique.

Pour tous les couples redox étudiés, la structure de l'analyse et la démarche proposée pour déterminer les constantes thermodynamiques et cinétiques sont similaires. Tout d'abord une présentation des courbes I-E obtenues par les deux techniques électrochimiques utilisées : la voltamétrie cyclique (VC) et la voltamétrie linéaire (VH). Puis une vérification de l'étape limitante du transfert de masse qui doit être la diffusion dans nos conditions expérimentales (la migration est négligée par le rapport des concentrations ions oxydants/électrolyte choisi et la convection est contrôlée par l'utilisation d'une électrode tournante). Enfin les constantes thermodynamiques et cinétiques sont déterminées dans différentes conditions de température et de concentration en acide nitrique à l'aide du formulaire électrochimique présenté en Annexe 1.6.

1.3.1. Etude expérimentale électrochimique du plutonium en milieu acide nitrique

L'électrochimie du plutonium en milieu acide nitrique n'est pas usuelle et certaines réactions ne sont pas encore identifiées. Ainsi, une étude préliminaire est réalisée pour caractériser les différents processus redox et illustrer la complexité d'une étude électrochimique du plutonium en milieu acide nitrique. Puis les différents couples redox du plutonium sont analysés dans le but de déterminer des constantes thermodynamiques et cinétiques.

Lors des expériences électrochimiques réalisées, les solutions de plutonium sont analysées régulièrement (au début et à la fin de chaque essai électrochimique) par spectroscopie UV-visible pour déterminer le(s) degré(s) d'oxydation du plutonium en solution (Annexe 1.5).

1.3.1.1. Etude préliminaire

Pour s'assurer du comportement électrochimique singulier du plutonium en milieu acide nitrique décrit dans la littérature [1.23], des polarisations à une électrode d'or sont réalisées sur des solutions de Pu(IV) et de Pu(VI) en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C. L'objectif est à la fois d'identifier le domaine de potentiel exploitable dans ces conditions (électrode inerte non oxydée) et de déterminer le degré d'oxydation initiale du plutonium en solution (Pu(IV) ou Pu(VI)) nécessaire pour l'étude des différents couples redox du plutonium en milieu acide nitrique (Pu(IV)/Pu(III), Pu(VI)/Pu(V) et Pu(V)/Pu(IV)).

Solution de Pu(IV)

La Figure 1.3 montre la courbe I-E réalisée par voltamétrie cyclique (VC) sur tout le domaine d'électroactivité (entre la réduction du proton et l'oxydation de l'eau) d'une solution d'acide nitrique 1 mol/L à 25°C à une électrode d'or avec ou sans la présence de Pu(IV) 10^{-2} mol/L.

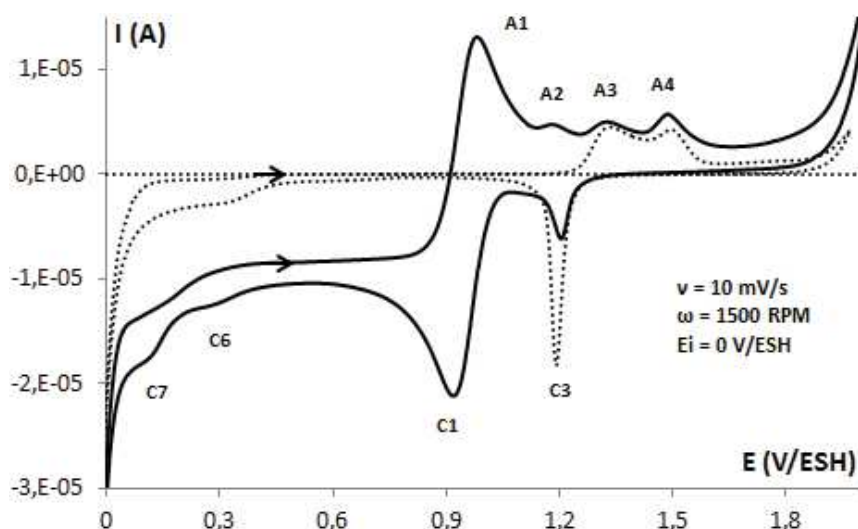


Figure 1.3 : Courbe I-E d'une solution de HNO_3 1 mol/L à 25°C réalisée par voltamétrie cyclique ($v = 10$ mV/s) à une électrode d'or avec (trait plein) ou sans (pointillé) la présence de $\text{Pu(IV)} 10^{-2}$ mol/L

La réduction du proton s'effectue à 0 V/ESH selon l'équation (1.14)



L'oxydation de l'eau apparaît à 1,90 V/ESH selon l'équation (1.15)



Le domaine d'électroactivité d'une solution d'acide nitrique 1 mol/L à 25°C à une électrode d'or avec ou sans la présence de $\text{Pu(IV)} 10^{-2}$ mol/L s'étend de 0 à 1,90 V/ESH. Sur la Figure 1.3, en présence de plutonium, il apparaît :

- Quatre pics d'oxydation : A1 autour de 0,90 V/ESH, A2 à 1,15 V/ESH, A3 à 1,30 V/ESH et A4 à 1,50 V/ESH.
- Quatre pics de réduction : C3 à 1,19 V/ESH, C1 autour de 0,90 V/ESH, C6 à 0,30 V/ESH et C7 à 0,10 V/ESH.

Les polarisations de l'électrode d'or en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C sans plutonium (courbe en pointillés sur la Figure 1.3) indiquent l'existence de plusieurs pics indépendants du plutonium : les pics A3 et A4 liés à une oxydation et les pics C3 et C6 liés à une réduction. La réaction de réduction à 0,70 V/ESH (C7) correspond à la réduction des protons adsorbés à la surface de l'électrode de travail [1.46]. Les pics à 1,33 V/ESH (A3), 1,50 V/ESH (A4) et à 1,19 V/ESH (C3) correspondent à la formation (A3 et A4) et à la réduction (C3) des oxydes d'or [1.46]. Enfin, le pic de réduction à 0,30 V/ESH (C6) est mal défini et n'apparaît que dans les expériences réalisées en boîte à gant. Cette réaction est probablement liée à la réduction de l'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode de travail après activation en milieu acide sulfurique (Annexe 1.4). En effet, cette opération technique est plus délicate à effectuer lors des expérimentations en boîte à gants et donc plus difficile à maîtriser.

Finalement, les pics A1, A2 et C1 semblent liés à des processus redox du plutonium en milieu acide nitrique. Par analogie avec la littérature (Figure 1.2) les pics A1 et C1 correspondent au couple redox Pu(IV)/Pu(III) en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C [1.26-1.29] (équation (1.16)).



En conclusion, si le potentiel est limité à 1,2 V/ESH le comportement électrochimique du plutonium peut être étudié à une électrode d'or sans être perturbé par les oxydes d'or (A3, A4, C3).

Solution de Pu(VI)

La solution de Pu(VI) est obtenue en chauffant à reflux (température d'ébullition) de la solution de Pu(IV) pendant plusieurs heures (5 heures pour 10^{-2} mol/L de plutonium en milieu acide nitrique 1 mol/L). Le degré d'oxydation du plutonium en solution est déterminé par spectroscopie UV-visible et le titre en plutonium est contrôlé par comptage alpha (Annexe 1.5).

La Figure 1.4 présente la courbe I-E d'une solution de Pu(VI) 10^{-2} mol/L en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C réalisée par voltamétrie cyclique à une électrode d'or.

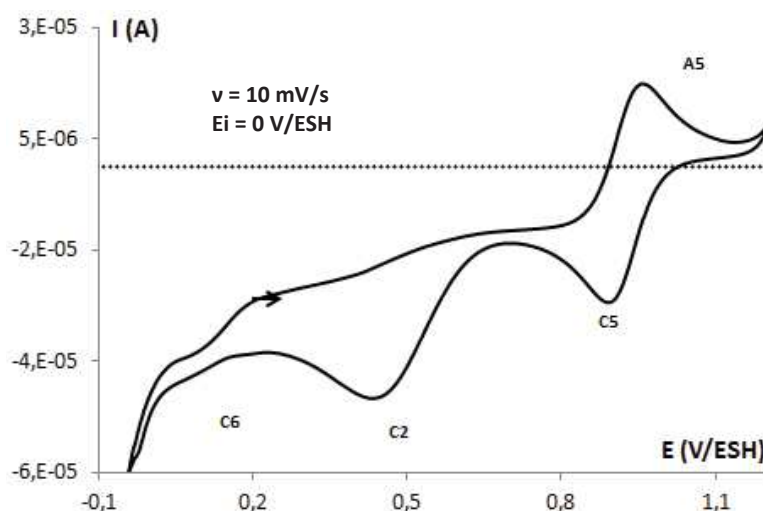
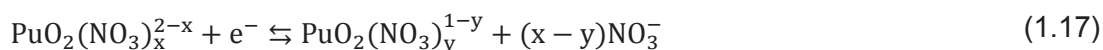
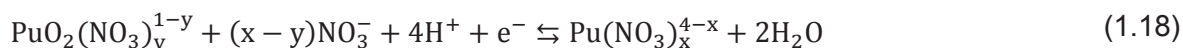


Figure 1.4 : Courbe I-E d'une solution de Pu(VI) 10^{-2} mol/L en milieu HNO_3 1 mol/L à 25°C réalisée par voltamétrie cyclique ($v = 10$ mV/s) à une électrode d'or

La Figure 1.4 montre un pic d'oxydation A5 autour de 0,90 V/ESH et trois pics de réduction : C5 autour de 0,90 V/ESH, C2 à 0,45 V/ESH et C6 à 0,15 V/ESH. Le pic C6 à 0,15 V/ESH semble correspondre à celui présenté sur la Figure 1.3 et représente probablement la réduction de l'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode. Par analogie avec la littérature [1.23], les pics A5 et C5 correspondent au couple Pu(VI)/Pu(V) en milieu acide nitrique (équation (1.17)).



De même, par analogie avec la publication de Kihara [1.23] le pic C2 à 0,45 V/ESH correspond à la réduction du Pu(V) en Pu(III). En effet, le Pu(V) stable dans la couche de diffusion de l'électrode se réduit en Pu(IV) selon l'équation (1.18).



Dans cette gamme de potentiel (0 – 0,45 V/ESH), le Pu(IV) se réduit en Pu(III) selon l'équation (1.16) comme indiqué sur la Figure 1.3. L'oxydation du Pu(IV) en Pu(V) n'est pas observée dans ces conditions. Néanmoins, ces expériences permettent d'affirmer que cette oxydation ne peut pas être étudiée dans une solution de Pu(VI). En effet, dans le sens de l'oxydation à partir d'un potentiel de 0 V/ESH vers des potentiels plus électropositif, on distingue deux domaines de potentiel distincts où les processus redox dans la couche de diffusion de l'électrode sont différents (Figure 1.5).

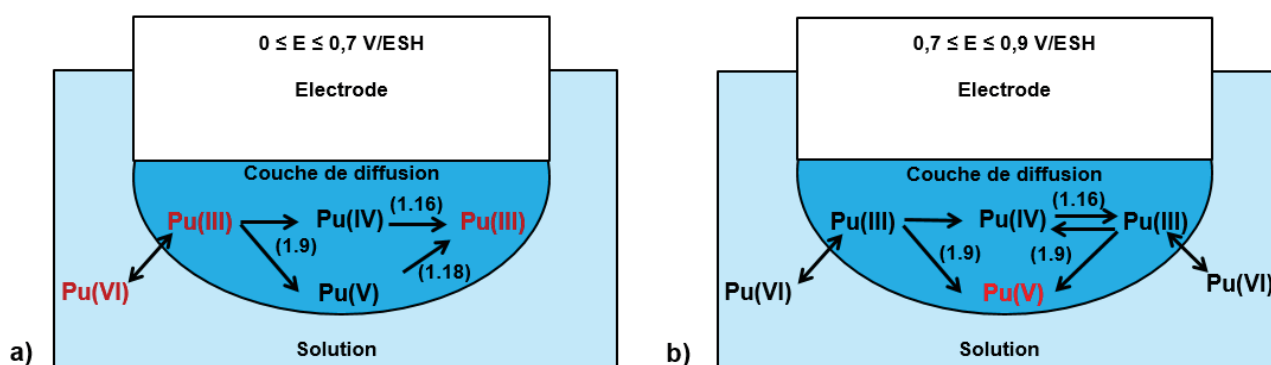


Figure 1.5 : Processus redox différents dans la couche de diffusion de l'électrode en fonction du potentiel imposé à une électrode inerte dans une solution de Pu(VI) en milieu acide nitrique

Pour un potentiel compris entre 0 et 0,70 V/ESH, le Pu(III) contenu dans la couche de diffusion peut réagir avec le Pu(VI) de la solution selon l'équation (1.9) pour former du Pu(IV) et du Pu(V). A ces potentiels, le Pu(V) est réduit en Pu(IV) selon l'équation (1.18) et le Pu(IV) est réduit en Pu(III) selon l'équation (1.16). Finalement, la couche de diffusion est composée majoritairement de Pu(III).

Si le potentiel est supérieur à 0,70 V/ESH, la réaction (1.18) ne se produit plus. Ainsi le Pu(V) formé lors de la réaction (1.9) entre le Pu(III) de la couche de diffusion et le Pu(VI) de la solution n'est plus réduit. Le Pu(IV) est quant à lui réduit en Pu(III) selon l'équation (1.16) qui permet de réaliser de nouveau la réaction (1.9). Finalement, dans cette gamme de potentiel la concentration en Pu(III) dans la couche de diffusion diminue et la concentration en Pu(V) augmente.

Enfin, à un potentiel proche de 0,90 V/ESH le Pu(V) de la couche de diffusion s'oxyde en Pu(VI) selon l'équation (1.17) et correspond au pic A5 sur la Figure 1.4.

Conclusion

Le domaine de potentiel pour l'étude électrochimique du plutonium en milieu acide nitrique à une électrode d'or se situe entre 0 et 1,20 V/ESH. Pour des potentiels plus électropositifs, l'électrode d'or forme des oxydes qui perturbent les processus redox.

Ces expériences préliminaires permettent de mettre en évidence tous les couples redox du plutonium déjà identifiés dans la littérature. Le degré d'oxydation du plutonium initialement présent en solution a un effet sur l'étude électrochimique. Ainsi, pour une solution de Pu(VI) il est possible d'étudier :

- le couple redox Pu(VI)/Pu(V)

- la réduction du Pu(V) en Pu(IV)

Pour une solution de Pu(IV), il est possible d'étudier :

- le couple redox Pu(IV)/Pu(III)

Enfin, l'oxydation du Pu(IV) en Pu(V) n'a pas été mise en évidence dans cette étude préliminaire et fera l'objet d'une discussion dans une partie ultérieure. Néanmoins, pour l'étude de cette oxydation il est nécessaire d'utiliser une solution de Pu(IV).

1.3.1.2. Couple Pu(IV)/Pu(III)

Voltammogrammes et vérification des prérequis

La Figure 1.6 reporte les courbes I-E réalisées à une électrode d'or par voltamétrie cyclique (VC) à différentes vitesses de balayage (entre 0,65 V/ESH et 1,15 V/ESH) d'une solution de Pu(IV) (0,01 mol/L) dans l'acide nitrique 1 mol/L à 25°C.

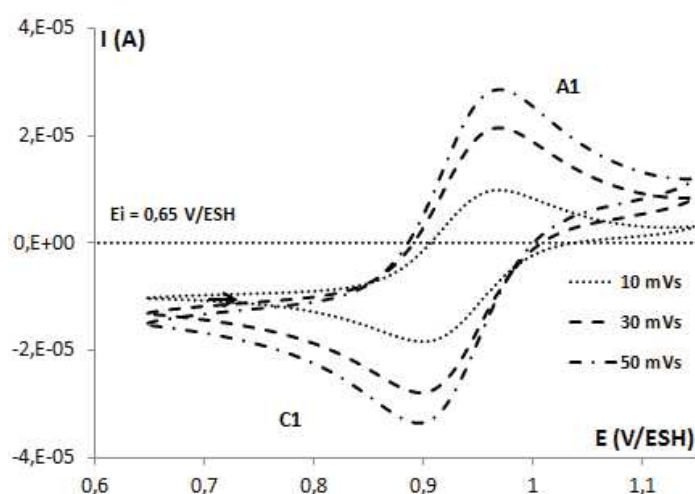


Figure 1.6 : Courbes I-E réalisées à une électrode d'or par VC à différentes vitesses de balayage d'une solution de Pu(IV) (0,01 mol/L) dans l'acide nitrique 1 mol/L à 25°C

Il apparaît par VC que l'intensité des pics A1 et C1 augmente avec la vitesse de balayage tandis que les potentiels de pic anodique et cathodique semblent constants. Les rapports d'intensité de pics I_{pc}/I_{pa} sont de l'ordre de $0,9 \pm 0,1$ pour toutes les vitesses de balayage. Comme ce rapport est égal à $D_{Pu(III)}^{1/2}/D_{Pu(IV)}^{1/2}$, les coefficients de diffusion des espèces Pu(IV) et Pu(III) sont proches avec une valeur $D_{Pu(III)}$ qui serait légèrement plus élevée que $D_{Pu(IV)}$. Enfin, l'écart entre les potentiels de pics est proche de 60 mV pour chaque vitesse de balayage.

La Figure 1.7 montre les courbes I-E réalisées à une électrode d'or par voltamétrie linéaire (VH) à $v = 10$ mV/s et à différentes vitesses de rotation (entre 0,55 V/ESH et 1,15 V/ESH) d'une solution de Pu(IV) (0,01 mol/L) dans l'acide nitrique 1 mol/L à 25°C.

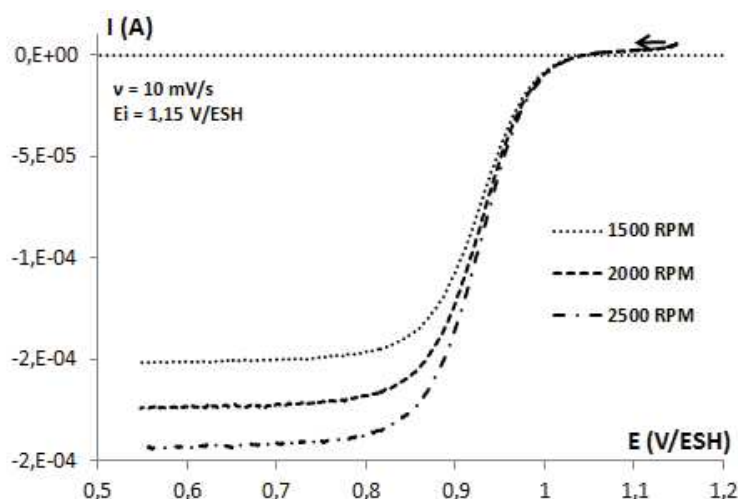


Figure 1.7 : Courbes I-E réalisées à une électrode d'or par VH à $v = 10 \text{ mV/s}$ et à différentes vitesses de rotation d'une solution de Pu(IV) (0,01 mol/L) dans l'acide nitrique 1 mol/L à 25°C

Le courant limite mesuré par VH augmente avec la vitesse de rotation de l'électrode tandis que le potentiel de demi vague ($E_{1/2}$) semble constant. Il apparaît une évolution linéaire entre le $\log(I_L^{\text{Red}})$ et le $\log(\omega)$ avec une pente proche de 0,5 qui confirme que la réaction est bien contrôlée par la diffusion (loi de Levich (Annexe 1.6 équation (A1.6.1))).

Détermination des constantes thermodynamiques et cinétiques en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C

Le potentiel standard apparent peut être estimé de deux façons différentes :

- soit par VC à $0,93 \pm 0,01 \text{ V/ESH}$ (Annexe 1.6 équation (A1.6.5)) où il semble être indépendant de la vitesse de balayage,
- soit par VH à $0,93 \pm 0,01 \text{ V/ESH}$ où il semble être indépendant de la vitesse de rotation.

La valeur du potentiel standard apparent obtenue par exploitation des VC ou des VH est similaire ($E_{p/2} \approx E_{1/2}$) ce qui signifie que la correction apportée par le ratio des coefficients de diffusion est faible. Cette valeur est inférieure à celle répertoriée en milieu HClO_4 1 mol/L à 25°C mesurée à 0,982 V/ESH [1.25]. La différence entre les deux milieux s'explique par la complexation de Pu(IV) par les ions nitrate. La valeur expérimentale du potentiel standard apparent obtenue en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C est proche, aux incertitudes de mesure près, de celles reportées dans la littérature.

Le coefficient de diffusion du Pu(IV) peut également être obtenu de deux manières différentes :

- soit par VH (Annexe 1.6 équation (A1.6.1)) en faisant l'hypothèse que la rugosité est égale à 1, c'est-à-dire que le rapport aire/surface est proche de 1,
- soit par VC (Annexe 1.6 équation (A1.6.6)).

Dans les deux cas, le coefficient de diffusion du Pu(IV) est de l'ordre de $(4,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette valeur est proche de celle déterminée dans la littérature par Georgette *et al.* à $4,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et est toujours dans le même ordre de grandeur que les autres auteurs [1.26, 1.29]. Le rayon hydrodynamique de la molécule peut alors être calculé à l'aide de la relation de Stokes-Einstein (équation 1.13) : $(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Cette valeur correspond à l'espèce Pu(IV) en solution, c'est-à-dire avec sa sphère d'hydratation et de ligand complexant. Cette valeur est proche de celle mesurée par David et Fourest ($4,65 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) en utilisant une méthode de diffusion et une détection radiochimique [1.44]. Comme le ratio I_{pc}/I_{pa} est inférieur à 1, le coefficient de diffusion

du Pu(III) est inférieur à celui du Pu(IV). Ce raisonnement est en accord avec la valeur déterminée par Plock *et al.* [1.45] ($3,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) dans un milieu acide nitrique 0,5 mol/L, et qui devrait être plus faible en milieu acide nitrique 1 mol/L à cause de l'augmentation de la viscosité du milieu.

Evolution avec la concentration en acide nitrique et la température

Compte tenu des limites de stabilité des différents degrés d'oxydation du plutonium en fonction de la température et de la concentration d'acide nitrique, il a été choisi d'étudier :

- l'effet de la température en milieu acide nitrique 1 mol/L jusqu'à 40°C
- l'effet de la concentration en acide nitrique à 25°C entre 2,5 et 4 mol/L.

Dans tous les cas, la même approche expérimentale est appliquée. Les courbes I-E obtenues par VC ou VH dans les différentes conditions de température et de concentration d'acide nitrique sont similaires à celles présentées sur les Figure 1.6 et 1.7. La Figure 1.8 montre l'évolution de la courbe $\log(I_L^{\text{Red}}) = f(\log(\omega))$ pour les différentes conditions expérimentales explorées.

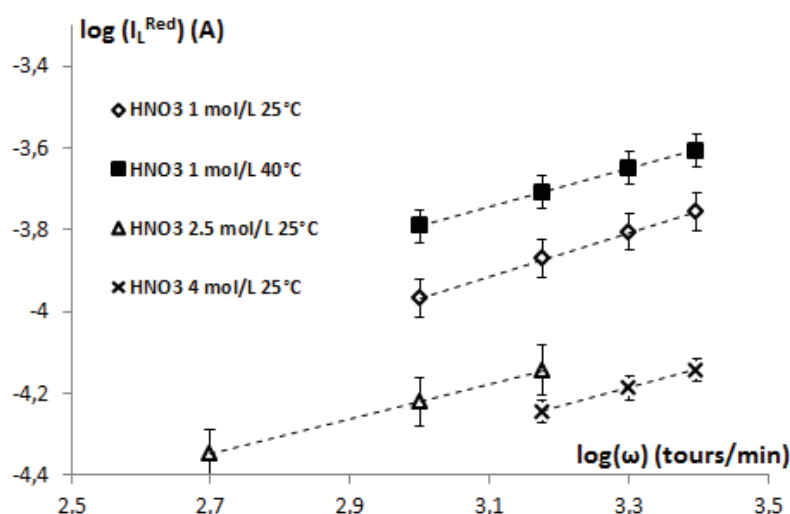


Figure 1.8 : Evolution de la courbe $\log(I_L^{\text{Red}}) = f(\log(\omega))$ pour les différentes conditions expérimentales explorées

Pour toutes les conditions expérimentales retenues, il apparaît une évolution linéaire entre le $\log(I_L^{\text{Red}})$ et le $\log(\omega)$ avec une pente proche de 0,5 qui confirme que la réaction est bien contrôlée par la diffusion (loi de Levich (Annexe 1.6 équation (A1.6.1))). On constate également que l'intensité augmente avec la température et diminue lorsque la concentration en acide nitrique augmente conformément à la variation de viscosité du milieu.

Les constantes thermodynamiques et cinétiques déterminées pour les différentes conditions sont regroupées dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Constantes thermodynamiques et cinétiques déterminées pour différentes conditions

[HNO ₃]	1 mol/L	2,5 mol/L	4 mol/L
T (°C)	40	25	25
E^{0'} (V/ESH)	0,94 ± 0,01	0,91 ± 0,01	0,89 ± 0,01
D_{Pu(IV)} (m²/s)	(6,1 ± 0,7).10 ⁻¹⁰	(2,0 ± 0,4).10 ⁻¹⁰	-

L'ensemble de ces résultats montre que le potentiel standard apparent diminue lorsque la concentration en acide nitrique augmente. La littérature ne renseigne aucune donnée concernant le rapport des coefficients d'activité du Pu(IV) et du Pu(III) et sa variation avec la force ionique dans l'équation (1.8). Par conséquent la diminution constatée peut être reliée uniquement à l'évolution de la complexation. Le Pu(IV) se trouve majoritairement sous sa forme $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_x^{4+}$ (Pu^{4+} hydraté) dans un milieu acide nitrique 1 mol/L tandis qu'il a une forme complexée $\text{Pu}(\text{NO}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_{x(4-y)}$ dans un milieu acide nitrique 2,5 mol/L [1.34] (majoritairement sous forme $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$ hydraté (Annexe 1.1)). Il est alors possible de définir la constante de complexation $\beta_{\text{Pu(IV)}}^1$ selon l'équation (1.19) dont la valeur est estimée à 1,25 [1.34].

$$\beta_{\text{Pu(IV)}}^1 = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}]}{[\text{Pu}^{4+}][\text{NO}_3^-]} \quad (1.19)$$

Ainsi, l'équation qui permet de définir le potentiel (équation (1.8)) prend une nouvelle forme qui prend en compte la complexation.

$$E = E^{0'} + \frac{2,303RT}{nF} \log \left(\frac{1}{1 + \frac{a_{\text{NO}_3^-}}{\beta_{\text{Pu(IV)}}^1}} \right) + \frac{2,303RT}{nF} \log \left(\frac{[\text{Pu(IV)}]}{[\text{Pu(III)}]} \right) \quad (1.20)$$

Finalement, le potentiel standard apparent peut être redéfini.

$$E^{0'}_{\text{Pu(IV)}} = E^{0'} - \frac{2,303RT}{nF} \log(a_{\text{NO}_3^-}) + \log(\beta_{\text{Pu(IV)}}^1) \quad (1.21)$$

$$E^{0'}_{\text{Pu(IV)}} = E^{0'} - \frac{2,303RT}{nF} \log(\gamma_{\pm} \alpha_{\text{HNO}_3} [\text{HNO}_3]) + \log(\beta_{\text{Pu(IV)}}^1) \quad (1.22)$$

Avec γ_{\pm} et α_{HNO_3} constantes liées au mélange $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ déterminées par le programme thermodynamique (Annexe 3).

Il est alors possible de calculer l'évolution du potentiel standard apparent avec la concentration en acide nitrique à 25°C en tenant compte de la complexation :

- 0,906 V/ESH dans l'acide nitrique 2,5 mol/L à 25°C,
- 0,896 V/ESH dans l'acide nitrique 4 mol/L à 25°C (Annexe 1.7)

Ces valeurs sont similaires à celles obtenues expérimentalement et indiquent que la diminution du potentiel standard apparent est cohérente avec l'évolution de la complexation.

Le potentiel standard apparent augmente avec la température en accord avec la loi de Nernst (équation (1.6)). En effet, le facteur pré-logarithmique a peu d'influence compte tenu de la faible valeur du logarithme. Par conséquent, la complexation ne semble pas avoir d'influence sur le

potentiel standard apparent (E^0) lorsque la température augmente de 25 à 40°C dans l'acide nitrique 1 mol/L.

Le coefficient de diffusion du Pu(IV) diminue lorsque la concentration en acide nitrique augmente. Cette diminution ne s'explique pas simplement par l'équation de Stokes-Einstein (équation (1.13)). En effet, comme le rayon hydrodynamique de la molécule est considéré comme constant, la variation de la concentration en acide nitrique n'a pas un effet que sur la viscosité. Or, une augmentation de 1 à 2,5 mol/L engendre une faible variation de la viscosité dynamique à 25°C et le coefficient de diffusion du Pu(IV) devrait être de $4,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ alors qu'il est estimé expérimentalement à $(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Par conséquent, le rayon hydrodynamique de la molécule est probablement modifié. Ainsi, l'évolution de la complexation (passage d'une forme majoritaire hydratée $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_x^{4+}$ dans l'acide nitrique 1 mol/L à une forme complexée $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$ dans l'acide nitrique 2,5 mol/L) pourrait expliquer l'augmentation du rayon hydrodynamique et donc l'évolution du coefficient de diffusion de Pu(IV) avec la concentration en acide nitrique à 25°C.

Le coefficient de diffusion du Pu(IV) augmente avec la température. Cette évolution est cohérente avec la diminution de la viscosité dynamique dans l'équation de Stokes-Einstein (équation (1.13)). En effet, en considérant que le rayon hydrodynamique est le même ($5,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) la valeur du coefficient de diffusion est calculée à $6,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette valeur est proche de celle estimée expérimentalement à $(6,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. En conséquence, il semblerait que la complexation de l'espèce Pu(IV) ne soit pas modifiée par une augmentation de la température de 25 à 40°C car la valeur du rayon hydrodynamique de la molécule est conservée.

1.3.1.3. Couple Pu(VI)/Pu(V)

Voltammogrammes et vérification des prérequis

La Figure 1.9 expose les courbes I-E réalisées à une électrode d'or par VC à différentes vitesses de balayage (entre 0,65 V/ESH et 1,15 V/ESH) d'une solution de Pu(VI) (0,01 mol/L) dans l'acide nitrique 1 mol/L à 25°C.

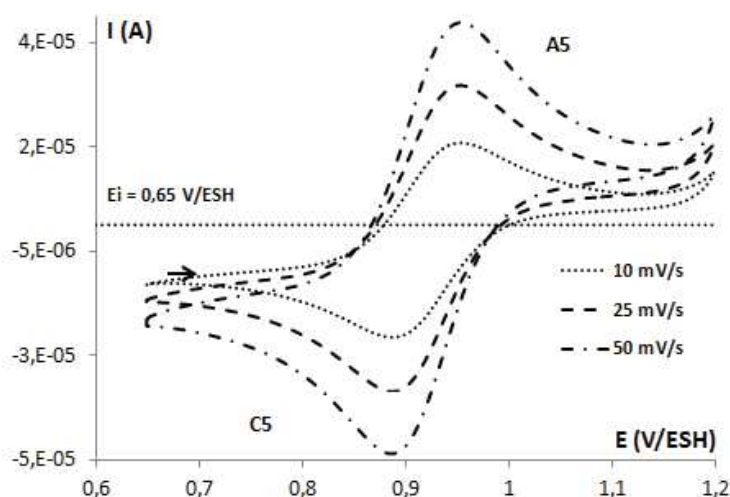


Figure 1.9 : Courbes I-E réalisées à une électrode d'or par VC à différentes vitesses de balayage d'une solution de Pu(VI) (0,01 mol/L) dans l'acide nitrique 1 mol/L à 25°C

Il apparaît par VC que l'intensité des pics A5 et C5 augmente lorsque la vitesse de balayage augmente tout comme les potentiels de pic. Les rapports d'intensité de pics I_{pc}/I_{pa} augmentent

également avec les vitesses de balayage : ils sont de l'ordre de $0,7 \pm 0,1$ à 10 mV/s et $0,9 \pm 0,1$ à 50 mV/s . L'écart entre les pics A5 et C5 est de $75 \pm 5 \text{ mV}$ pour chaque vitesse de balayage.

La Figure 1.10 montre les courbes I-E réalisées à une électrode d'or par VH à $v = 10 \text{ mV/s}$ pour différentes vitesses de rotation (entre $0,55 \text{ V/ESH}$ et $1,15 \text{ V/ESH}$) d'une solution de Pu(VI) ($0,01 \text{ mol/L}$) dans l'acide nitrique 1 mol/L à 25°C .

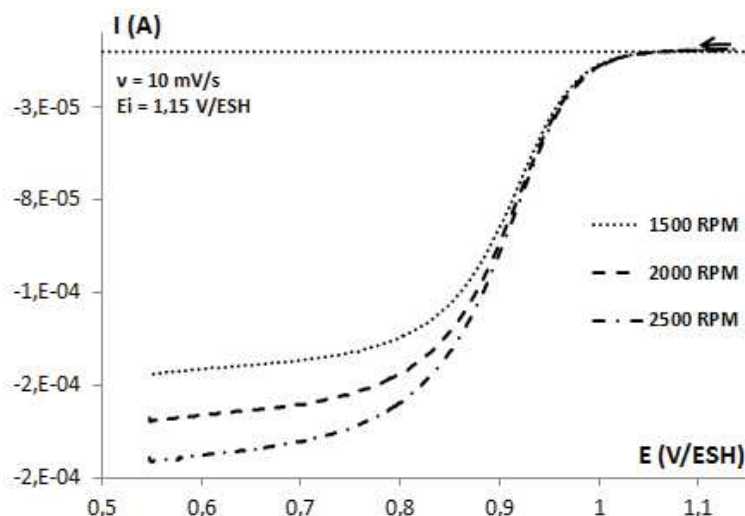


Figure 1.10 : Courbes I-E réalisées à une électrode d'or par VH à $v = 10 \text{ mV/s}$ pour différentes vitesses de rotation d'une solution de Pu(VI) ($0,01 \text{ mol/L}$) dans l'acide nitrique 1 mol/L à 25°C

Le courant limite mesuré par VH augmente avec la vitesse de rotation de l'électrode tandis que le potentiel de demi-vague semble être constant. Il apparaît une évolution linéaire entre le $\log(I_L^{\text{Red}})$ et le $\log(\omega)$ avec une pente proche de 0,5 qui indique que la réaction est contrôlée par la diffusion.

Evolution des constantes thermodynamiques et cinétiques avec la concentration en acide nitrique et la température

Les lois électrochimiques utilisées pour déterminer le potentiel standard apparent (E^0') et le coefficient de diffusion du Pu(VI) sont les mêmes que dans le paragraphe précédent. Cependant, pour ce couple redox peu décrit dans la littérature en milieu acide nitrique, le coefficient de transfert de charge cathodique (α) et la constante cinétique de la réaction (k^0) ont été déterminés systématiquement à l'aide des relations (Annexe 1.6 équation (A1.6.3) pour la VH et les équations (A1.6.7-A1.6.9) pour la VC).

Compte tenu des limites de stabilité des différents degrés d'oxydation du plutonium en fonction de la température et de la concentration d'acide nitrique, il a été choisi d'étudier :

- l'effet de la température en milieu acide nitrique 1 mol/L entre 25 et 90°C
- l'effet de la concentration en acide nitrique à 25°C jusqu'à $2,5 \text{ mol/L}$.

Les courbes I-E obtenues par VC ou VH dans les différentes conditions de température et de concentration d'acide nitrique sont similaires à celles présentées sur la Figure 1.9 et 1.10. Comme dans le paragraphe précédent, l'intensité augmente avec la température et diminue lorsque la concentration en acide nitrique augmente. L'ensemble des constantes thermodynamiques et cinétiques déterminées pour le couple redox Pu(VI)/Pu(V) en milieu acide nitrique pour différentes conditions expérimentales est synthétisé dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Constantes thermodynamiques et cinétiques du couple redox Pu(VI)/Pu(V) en milieu acide nitrique déterminées pour différentes conditions

[HNO ₃]	1 mol/L	1 mol/L	1 mol/L	1 mol/L	2,5 mol/L
T(°C)	25	40	70	90	25
E^{0'} (± 0,01 V/ESH)	0,91	0,92	0,93	0,94	0,89
D_{Pu(VI)} (10⁻¹⁰ m²/s)	5,1 ± 0,6	6,1 ± 0,7	14 ± 1	16 ± 2	5,0 ± 0,6
α	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
k⁰ (10⁻⁴ m/s)	1,0 ± 0,1	1,3 ± 0,2	2,0 ± 0,3	2,3 ± 0,2	0,6 ± 0,1

La valeur du potentiel standard apparent déterminée en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C est proche de celle reportée en milieu HClO₄ 1 mol/L à 25°C (0,911 V/ESH selon l'OCDE [1.25]). La proximité entre le potentiel standard apparent des deux milieux (HClO₄ et HNO₃) s'explique probablement par la faible complexation du Pu(VI) par les ions nitrate. De plus, la valeur expérimentale obtenue dans ces conditions correspond à l'estimation réalisée par l'équipe de Kihara dans les mêmes conditions (0,909 V/ESH) [1.23].

L'ensemble de ces résultats montre que le potentiel standard apparent diminue lorsque la concentration en acide nitrique augmente. Il n'existe aucune donnée dans la littérature concernant le rapport des coefficients d'activité du Pu(VI) et du Pu(V) et sa variation avec la force ionique, ni sur la complexation du Pu(VI) par les anions nitrate. Néanmoins, en considérant que le Pu(VI) peut se trouver sous une forme PuO₂(NO₃)⁺ alors le potentiel standard apparent peut s'écrire sous la forme suivante (équation (1.23)).

$$E^{0'}_{\text{Pu(VI)}} \approx E^{0'} - \frac{2,303RT}{nF} \log(\gamma_{\pm} \alpha_{\text{HNO}_3} [\text{HNO}_3]) \quad (1.23)$$

En utilisant l'équation (1.23) il est alors possible de calculer la valeur du potentiel standard apparent en milieu acide nitrique 2,5 mol/L à 25°C qui vaut 0,888 V/ESH. Cette valeur calculée est proche de celle obtenue expérimentalement (0,89 ± 0,01 V/ESH) et semble indiquer que le Pu(VI) se trouverait majoritairement sous une forme complexée PuO₂(NO₃)⁺.

Enfin, le potentiel standard apparent augmente avec la température conformément à la loi de Nernst (équation (1.6)). Néanmoins, la variation des facteurs pré-logarithmiques ne suffit pas à expliquer l'augmentation observée. En effet, en considérant que le rapport $\gamma_{\text{Pu(VI)}}/\gamma_{\text{Pu(V)}}$ est constant avec la température alors il faudrait que le coefficient d'activité du Pu(VI) soit 200 fois supérieur à celui du Pu(V) pour justifier les variations du potentiel standard apparent mesuré avec la température, ce qui est peu probable. Ainsi, il semble que la température ait une influence sur le rapport $\gamma_{\text{Pu(VI)}}/\gamma_{\text{Pu(V)}}$ en milieu acide nitrique 1 mol/L.

Le coefficient de diffusion du Pu(VI) peut être estimé à (5,1 ± 0,6).10⁻¹⁰ m²/s et est plus élevé que pour le Pu(IV). Le rayon hydrodynamique de la molécule est calculé à (4,6 ± 0,5).10⁻¹⁰ m (équation (1.13)) et correspond probablement à un cation du plutonium hydraté par deux couches

de molécule d'eau ($\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$). La différence entre le Pu(VI) et le Pu(IV) peut provenir de l'encombrement stérique. En effet, pour le Pu(VI) la première couche d'hydratation se situe uniquement dans le plan équatorial et le plan axial est composé des liaisons Pu-O plus courtes que les liaisons Pu-H₂O. La seconde couche d'hydratation s'établit par liaison hydrogène avec la première couche d'hydratation entre les molécules H₂O et donc se fait principalement dans le plan équatorial. Par conséquent l'axe plan est plus court et impacte la valeur du rayon hydrodynamique.

Le coefficient de diffusion du Pu(VI) diminue lorsque la concentration en acide nitrique augmente. L'augmentation de viscosité dans l'équation de Stokes-Einstein (équation (1.13)) est suffisante pour expliquer cette évolution puisqu'en considérant que le rayon hydrodynamique est inchangé, la valeur calculée est de $4,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Ainsi, le rayon hydrodynamique de la molécule semble constant avec la concentration en acide nitrique et donc la forme chimique du Pu(VI) n'est pas modifiée.

Le coefficient de diffusion du Pu(VI) augmente avec la température dans l'acide nitrique 1 mol/L. Cette évolution est cohérente avec la diminution de la viscosité dans l'équation de Stokes-Einstein. En effet, la viscosité dépend fortement de la température et la courbe $D = f(T/\eta)$ est linéaire avec une pente de $1,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Le rayon hydrodynamique de la molécule serait proche de $(4,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ m}$ pour toutes les températures et suggère que la température a peu d'influence sur la complexation.

1.3.1.4. Couple Pu(V)/Pu(IV)

Comme le couple Pu(V)/Pu(IV) n'a jamais été mis en évidence en milieu acide nitrique, l'objectif est de l'étudier en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C.

Réduction du Pu(V) en Pu(IV)

La réduction du Pu(V) en Pu(IV) (pic C2 sur la Figure 1.4) a déjà été décrite précédemment. Ce processus s'effectue à un potentiel estimé à $0,45 \pm 0,01 \text{ V/ESH}$ à une électrode d'or en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C. La valeur est supérieure à celle reportée par Kihara *et al.* ($0,065 \text{ V/ESH}$) [1.23]. Cette différence pourrait indiquer que la réaction est influée par la nature de l'électrode de travail : Kihara a utilisé une électrode en carbone vitreux alors qu'elle est en or dans nos essais. Ainsi, si une espèce est chimisorbée à la surface de l'électrode, la réaction électrochimique peut être catalysée et se dérouler à un potentiel différent. Néanmoins, la variation de la vitesse de balayage (v) par VC ou de la vitesse de rotation (ω) par VH suggère que cette réaction n'est pas classique. D'une part elle n'est pas contrôlée par la diffusion, et d'autre part, le potentiel de réduction évolue lorsque ces deux paramètres expérimentaux sont modifiés, ce qui pourrait indiquer que des réactions secondaires (notamment chimiques) comme la dismutation, l'oxydation par l'acide nitrique ou la rupture des liaisons oxygènes perturbent le comportement électrochimique de ce couple.

Oxydation du Pu(IV) en Pu(V)

Comme indiqué dans l'étude préliminaire, l'étude de l'oxydation de Pu(IV) a été réalisée à l'aide d'une solution initiale de Pu(IV). Selon la Figure 1.3, le pic A2 semble correspondre à une réaction électrochimique d'oxydation du plutonium avec une intensité très faible. Compte tenu de la proximité de la formation des oxydes d'or (A3 : 1,33 et A4 : 1,5 V/ESH) qui peuvent perturber les signaux électrochimiques, c'est une électrode de platine qui a été utilisée car dans la gamme de

potentiel explorée (entre 0,6 et 1,8 V/ESH), la surface de l'électrode de platine est composée d'oxydes mixtes PtO/PtO₂ stables (Annexe 1.4).

La Figure 1.11 montre une courbe I-E obtenue par VH en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C avec (courbe pleine) et sans (courbe en pointillés) Pu(IV) à une électrode de platine.

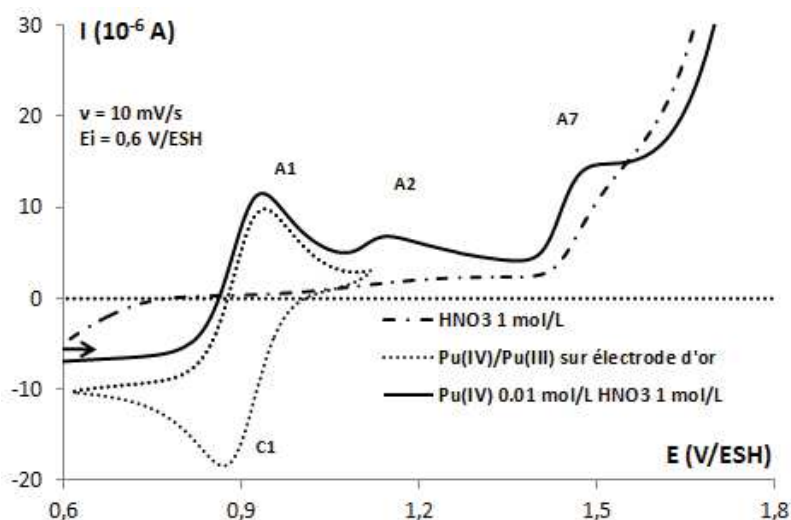


Figure 1.11 : Courbe I-E obtenue par VH ($\omega = 0$ rpm) sur une solution d'HNO₃ 1 mol/L à 25°C avec (trait pleine) et sans (traits et pointillés) Pu(IV) à une électrode de platine et les pics correspondant au couple redox Pu(IV)/Pu(III) (A1 et C1) à une électrode d'or (pointillés)

Il y a trois pics sur le chemin de l'oxydation : A1 ($E = 0,90$ V/ESH), A2 ($E = 1,15$ V/ESH), A7 ($E = 1,50$ V/ESH). Les pics A1 et A2 sont observés seulement en présence de Pu(IV).

Le pic A7 correspond à la formation d'un oxyde de platine isolant [1.46]. Le pic A1 semble être l'oxydation du Pu(III) en Pu(IV) puisqu'il a un signal électrochimique similaire à l'oxydation du couple Pu(IV)/Pu(III) à une électrode d'or. Enfin, le pic A2 semble correspondre à une oxydation du Pu(IV). Néanmoins, l'intensité est faible et le pic d'oxydation disparaît dans la ligne de base si la vitesse de balayage dépasse 30 mV/s en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C.

La Figure 1.12 expose les courbes I-E réalisées à une électrode de platine par VH à $v = 10$ mV/s pour différentes vitesses de rotation (entre 0,95 V/ESH et 1,35 V/ESH) d'une solution de Pu(IV) (0,01 mol/L) dans l'acide nitrique 1 mol/L à 25°C.

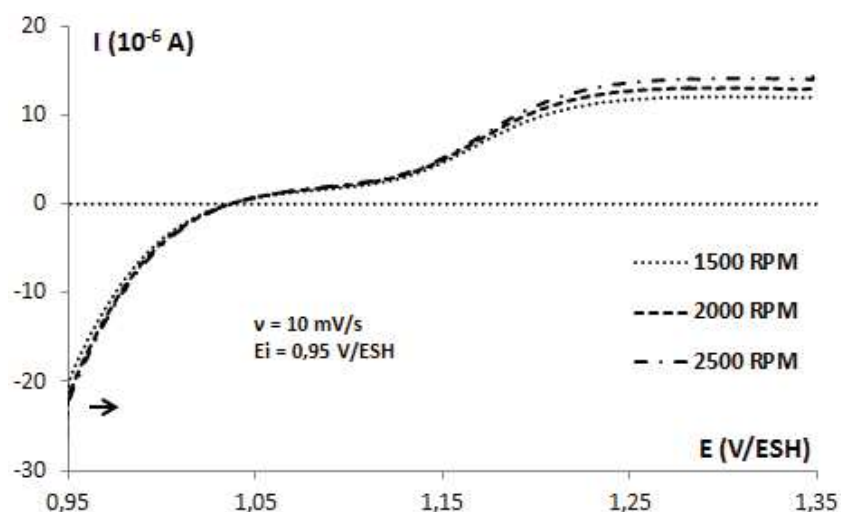


Figure 1.12 : Courbes I-E réalisées à une électrode de platine par VH à $v = 10$ mV/s pour différentes vitesses de rotation d'une solution de Pu(IV) (0,01 mol/L) dans l'acide nitrique 1 mol/L à 25°C

Il apparaît que l'intensité augmente lorsque la vitesse de rotation augmente. Cependant, l'effet de la variation de la vitesse de rotation de l'électrode (ω) sur l'intensité limite (I_L^{Ox}) suggère que cette oxydation n'est pas contrôlée par la diffusion (pas en accord avec loi de Levich). L'intensité limite mesurée lors de cette oxydation est faible, environ 10 fois inférieure à celle mesurée pour la réduction du Pu(VI) en Pu(V) ou la réduction du Pu(IV) en Pu(III). Cette constatation expérimentale est surprenante car s'il s'agit d'une oxydation du Pu(IV) en Pu(V), la valeur de l'intensité limite devrait être proche de celle nécessaire à réduire le Pu(VI) en Pu(V) (aux coefficients de diffusion près). Néanmoins, cette expérience a été reproduite une première fois avec une autre solution de Pu(IV) et une seconde fois avec la présence d'hydrazine (un agent anti-nitreux) pour s'assurer que l'oxydation n'est pas liée à la présence d'une pollution ou d'acide nitreux.

Afin de confirmer que cette oxydation est celle du Pu(IV), une expérience de coulométrie couplée à la spectroscopie UV-visible a été développée. En effet, l'oxydation du Pu(IV) en Pu(V) conduit *in fine* à du Pu(VI) en solution :

- soit par dismutation du Pu(V) selon l'équation (1.9)
- soit par oxydation du Pu(V) en Pu(VI) ($E^0(\text{Pu(VI)}/\text{Pu(V)}) = 0,91 \pm 0,01 \text{ V/ESH}$)

Par conséquent, le Pu(VI) formé en solution peut être détecté à de faible concentration car le coefficient d'extinction molaire du Pu(VI) est élevé ($545 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C). Comme la chute ohmique n'est pas corrigée, la taille de l'électrode utilisée reste faible ($S = 0,196 \text{ cm}^2$) pour contrôler le potentiel imposé et minimiser le courant (et donc le produit RI). Une électrolyse est réalisée sur plusieurs heures à $E = 1,35 \text{ V/ESH}$ et la solution est analysée périodiquement par spectrophotométrie UV-visible pour déterminer le degré d'oxydation du plutonium en solution et les concentrations relatives. Chaque courbe I-E peut être intégrée afin de déterminer la quantité totale de courant qui a traversé l'électrode pour réaliser l'oxydation de Pu(IV) en Pu(VI). La corrélation entre ces deux données s'exprime à l'aide de la loi de Faraday qui s'écrit :

$$Q = nF N_{\text{Pu(VI)}} \quad (1.24)$$

Avec Q la charge électrique qui traverse l'électrode de travail (C), F la constante de Faraday (96485 C/mol) et $N_{\text{Pu(VI)}}$ le nombre de moles de plutonium (mol).

La Figure 1.13 montre la variation de la charge électrique qui traverse l'électrode de travail (déterminée par la loi de Faraday) en fonction de la quantité de Pu(VI) formé (déterminé par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde de 831 nm) lors de l'électrolyse de la solution de Pu(IV) (10^{-2} mol/L) en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C à une électrode de platine ($S = 0,196 \text{ cm}^2$).

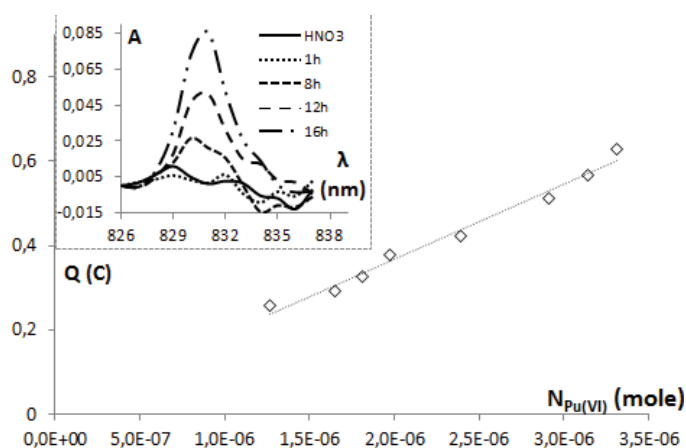


Figure 1.13 : Charge électrique qui traverse l'électrode de travail (déterminée par la loi de Faraday) en fonction de la quantité de Pu(VI) formé (déterminé par spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde de 831 nm) lors de l'électrolyse de la solution de Pu(IV) (10^{-2} mol/L) dans HNO_3 1 mol/L à 25°C à une électrode de platine ($S = 0,196 \text{ cm}^2$)

Les analyses de spectroscopie UV-visible révèlent la formation progressive de Pu(VI) en solution. L'évolution linéaire permet de déterminer le nombre d'électrons échangés, estimé à $2 \pm 0,1$ électrons. A partir de ces résultats et de la stabilité des espèces en milieu acide nitrique, un mécanisme schématique d'oxydation peut être proposé en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C . Tout d'abord, il y a une oxydation du Pu(IV) en Pu(V) puis une réaction de dismutation du Pu(V) selon l'équation (1.9) qui est couplée à une oxydation par l'acide nitrique. En effet, le couplage entre une réaction électrochimique et chimique semble être la seule manière d'expliquer la faible intensité limite enregistrée sur les Figures 1.11 et 1.12.

Le potentiel d'oxydation nécessaire pour oxyder Pu(IV) en Pu(V) est estimé à $1,15 \pm 0,01 \text{ V/ESH}$ en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C . La réaction électrochimique étant couplée à une réaction chimique, le coefficient de diffusion du Pu(V) n'a pas pu être déterminé dans ces travaux. Cette oxydation apparaît également lorsque la concentration en acide nitrique ou la température augmente mais les constantes thermodynamiques et cinétiques n'ont pas pu être déterminées.

1.3.2. Etude du couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu HNO_3

Le Ce(IV) n'est pas stable thermodynamiquement dans une solution d'acide nitrique, c'est-à-dire qu'à l'équilibre le Ce(IV) est complètement réduit en Ce(III). Cependant, l'aspect cinétique est primordial puisque la durée des expériences d'électrochimie en solution réalisées dans ces travaux n'excède pas 10 min. Dans ces conditions, la concentration en Ce(IV) ne varie pas durant l'expérience même pour celles réalisées à une température de 90°C (les cinétiques sont thermoactivées). Afin de s'en assurer, des dosages systématiques de la concentration en Ce(IV) (par le sel de Mohr) sont réalisés avant et après les essais.

L'étude paramétrique du couple Ce(IV)/Ce(III) est réalisée de la même manière que celle des couples Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) présentée précédemment.

1.3.2.1. Evolution du comportement électrochimique en fonction de la concentration d'acide nitrique

Description et caractéristiques des courbes I-E

La Figure 1.14 montre les courbes I-E réalisées à une électrode en carbone vitreux par VC à 50 mV/s (entre 1,25 V/ESH et 1,85 V/ESH) d'une solution de Ce(IV) ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) pour une concentration en acide nitrique de 1, 5 et 7 mol/L à 25°C .

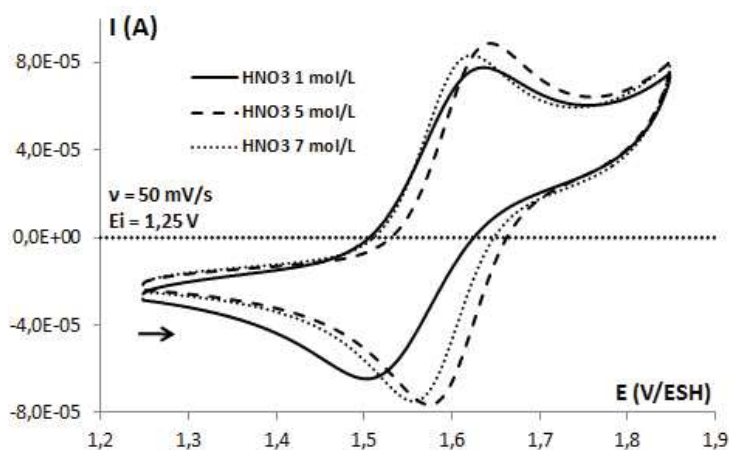


Figure 1.14 : Courbes I-E obtenues à une électrode en carbone vitreux par VC à 50 mV/s (entre 1,25 V/ESH et 1,85 V/ESH) d'une solution de Ce(IV) ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) pour une concentration en HNO_3 de 1, 5 et 7 mol/L à 25°C à une électrode en carbone vitreux

Il apparaît par VC que les intensités des pics d'oxydation et de réduction diminuent lorsque la concentration en acide nitrique augmente. Ces évolutions ne sont pas évidentes sur la figure et proviennent de l'exploitation des courbes I-E (Annexe 1.6) car les lignes de base évoluent.

Pour toutes les conditions, par VC les intensités des pics augmentent avec la vitesse de balayage (Annexe 1.8). Les rapports des intensités I_{pc}/I_{pa} restent de l'ordre de $0,8 \pm 0,1$ pour toutes les vitesses de balayage (Annexe 1.9). L'écart entre les potentiels de pics évolue de 120 ± 5 mV pour une concentration en acide nitrique de 1 mol/L à 60 ± 5 mV pour une concentration de 7 mol/L. Cet écart ne semble pas évoluer avec la vitesse de balayage pour des concentrations d'acide nitrique de 5 et 7 mol/L tandis qu'il augmente avec la vitesse de balayage dans l'acide nitrique 1 mol/L, passant de 100 ± 5 mV (10 mV/s) à 120 ± 5 mV (50 mV/s).

La Figure 1.15 montre les courbes I-E réalisées à une électrode en carbone vitreux par VH à $v = 10$ mV/s et $\omega = 1500$ rpm (entre 1,05 V/ESH et 2,00 V/ESH) d'une solution de Ce(IV) ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) pour une concentration en acide nitrique de 1, 5 et 7 mol/L à 25°C.

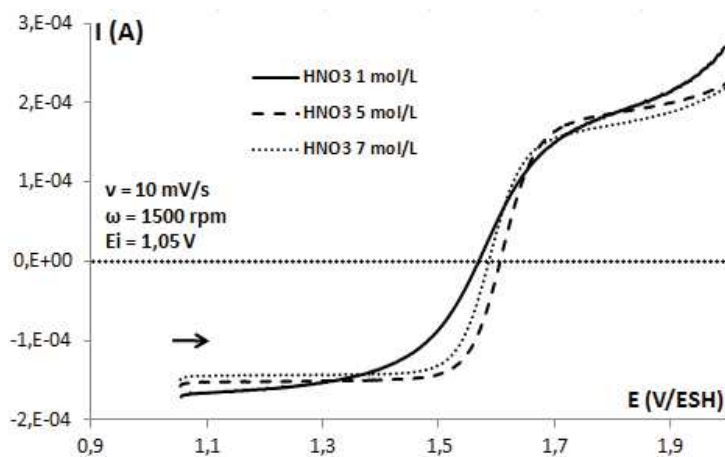


Figure 1.15 : Courbes I-E réalisées à une électrode en carbone vitreux par VH à $v = 10$ mV/s et $\omega = 1500$ rpm (entre 1,05 V/ESH et 2,00 V/ESH) d'une solution de Ce(IV) ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) pour une concentration en acide nitrique de 1, 5 et 7 mol/L à 25°C

Par VH les intensités limites diminuent également lorsque la concentration en acide nitrique augmente. Pour toutes les conditions, par VH le courant limite mesuré sur les courbes I-E obtenues par VH augmente avec la vitesse de rotation de l'électrode (Annexe 1.10). Il apparaît une évolution linéaire entre le $\log(I_L^{\text{Red}})$ et le $\log(\omega)$ avec une pente proche de 0,5 qui indique que la réaction est contrôlée par la diffusion (Annexe 1.11).

Evolution des constantes thermodynamiques et cinétiques à 25°C

Le transfert de charge cathodique (α) est estimé à 0,3 dans l'acide nitrique 1 mol/L et à 0,5 pour des concentrations de 5 et 7 mol/L. Le potentiel standard apparent et le coefficient de diffusion du Ce(IV) déterminés pour les différentes conditions sont regroupés dans le Tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Evolution du potentiel standard apparent du couple Ce(IV)/Ce(III) et des coefficients de diffusion du Ce(IV) pour différentes concentrations en HNO₃ à 25°C

[HNO ₃] (mol/L)	1	3	5	6	7	7,5	9
E^{0'} (± 0,01 V/ESH)	-	-	1,61	1,60	1,59	1,58	1,56
D_{Ce(IV)} (10⁻¹⁰ m²/s)	6,6 ± 1,0	5,7 ± 0,7	4,9 ± 0,7	4,7 ± 0,7	4,1 ± 0,6	3,9 ± 0,5	3,8 ± 0,5

Il apparaît que le potentiel standard apparent diminue lorsque la concentration en acide nitrique augmente. La valeur obtenue en milieu acide nitrique 6 mol/L est supérieure à celle obtenue en milieu acide sulfurique 3 mol/L (concentration en proton similaire) estimée à 1,44 V/ESH (Annexe 1.2). Cette différence provient des sulfates qui s'adsorbent à la surface de l'électrode de travail et diminuent le potentiel des réactions électrochimiques. La variation constatée est semblable à celle observée par Wei *et al.* [1.36] entre 1 et 6 mol/L malgré des valeurs expérimentales différentes. Finalement une loi empirique peut être déterminée pour décrire l'évolution du potentiel standard apparent du couple Ce(IV)/Ce(III) avec la concentration en acide nitrique à 25°C.

$$E^0'(\text{Ce(IV)/Ce(III)}) = 1,667 - 0,012[\text{HNO}_3] \quad (1.25)$$

La loi empirique obtenue permet d'extrapoler le potentiel standard apparent du couple Ce(IV)/Ce(III) à une concentration en nitrate égale à 0, estimé à 1,67 ± 0,01 V/ESH. Cette valeur est proche du potentiel standard apparent calculé par Pourbaix en milieu non complexant à 25°C (1,7 V/ESH) [1.47] et conforte les valeurs expérimentales déterminées dans ces travaux. Enfin, cette loi empirique peut également s'appliquer à des températures de 60 et 90°C (Annexe 1.12).

Les coefficients de diffusion du Ce(IV) diminuent lorsque la concentration en acide nitrique augmente. L'évolution est similaire en milieu acide sulfurique (Annexe 1.2) mais les valeurs sont moins élevées, probablement à cause de la complexation du Ce(IV) par les anions sulfate [1.43] (plus importante que pour les anions nitrate). En revanche, la variation de $D_{\text{Ce(IV)}}$ en milieu acide nitrique est opposée à celle déterminée par Wei *et al.* [1.36]. L'évolution constatée par ces auteurs ne correspond pas à la variation de viscosité dans la loi de Stokes-Einstein (équation (1.13)) et signifierait que le rayon hydrodynamique de la molécule a une valeur négative. Le rayon hydrodynamique de la molécule est estimé à 1,82.10⁻¹⁰ m dans ces travaux. Cette valeur est supérieure à celle du rayon cristallographique (1,2.10⁻¹⁰ m [1.44]) mais correspond à la distance interatomique moyenne d'un lanthanide avec un atome d'oxygène ou d'azote (1,8.10⁻¹⁰ et 1,9.10⁻¹⁰ m respectivement [1.48]). Ce résultat pourrait indiquer que le Ce(IV) se trouve sous une forme complexée (Ce(NO₃)³⁺) en milieu acide nitrique. Finalement, une loi empirique peut être

déterminée pour décrire l'évolution du coefficient de diffusion du Ce(IV) avec la concentration en acide nitrique à 25°C.

$$D_{\text{Ce(IV)}} = 6,84 \cdot 10^{-10} - 3,69 \cdot 10^{-11} [\text{HNO}_3] \quad (1.26)$$

Des lois empiriques différentes peuvent également être déterminées à 60 et 90°C (Annexe 1.12).

1.3.2.2. Evolution du comportement électrochimique en fonction de la température en milieu acide nitrique 1, 5 et 7 mol/L

Description et caractéristiques des courbes I-E

La Figure 1.16 illustre des courbes I-E réalisées à une électrode en carbone vitreux par VC pour différentes vitesses de balayage (entre 1,25 V/ESH et 1,85 V/ESH) d'une solution de Ce(IV) ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) pour une concentration en acide nitrique de 7 mol/L à 60°C.

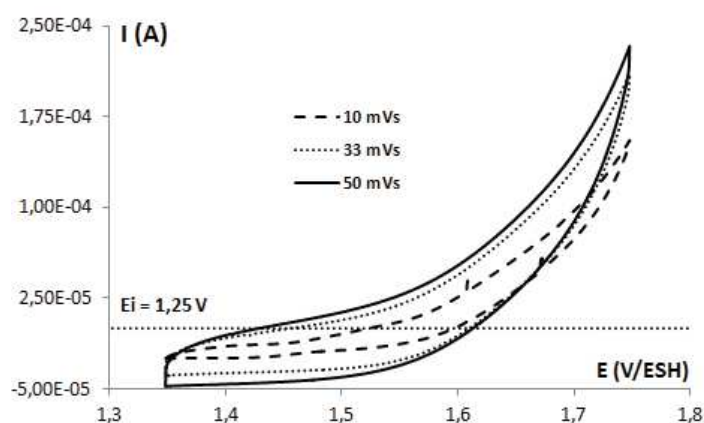


Figure 1.16 : Courbes I-E réalisées à une électrode en carbone vitreux par VC pour différentes vitesses de balayage (entre 1,25 V/ESH et 1,85 V/ESH) d'une solution de Ce(IV) ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) pour une concentration en acide nitrique de 7 mol/L à 60°C

Dans cette gamme de potentiel (1,35 – 1,75 V/ESH) il n'apparaît aucune oxydation et aucune réduction par VC. Ainsi, lorsque la température augmente, les intensités des signaux électrochimiques ne sont pas suffisantes pour être exploitées par VC. Ainsi, seule la voltamétrie linéaire (VH) peut être utilisée pour déterminer les constantes thermodynamiques et cinétiques lorsque la température est supérieure ou égale à 60°C.

La Figure 1.17 expose des courbes I-E réalisées à une électrode en carbone vitreux par VH à $\omega = 1500$ RPM et $v = 10$ mV/s d'une solution de Ce(IV) ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) pour une concentration en acide nitrique de 7 mol/L à 25, 60 et 90°C.

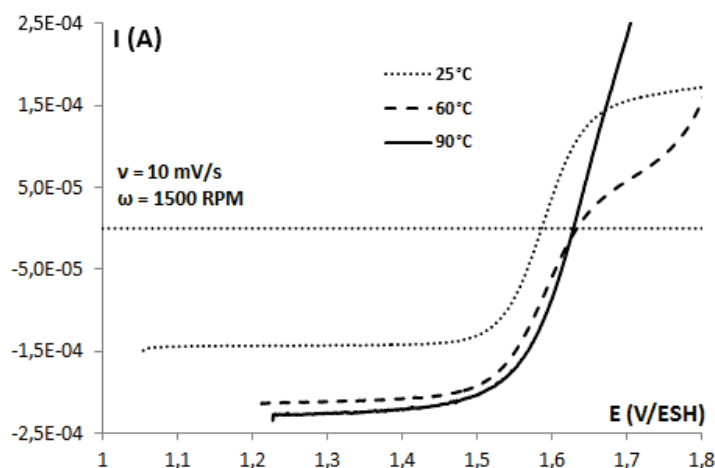


Figure 1.17 : Courbes I-E réalisées à une électrode en carbone vitreux par VH à $\omega = 1500$ RPM et $v = 10$ mV/s d'une solution de Ce(IV) (5.10^{-3} mol/L) pour une concentration en acide nitrique de 7 mol/L à 25, 60 et 90°C

Par VH, la réduction du Ce(IV) est toujours visible et l'intensité augmente avec la température tandis que l'oxydation du Ce(III) apparaît à 25 et 60°C mais pas à 90°C car elle intervient au même potentiel que l'oxydation de l'eau. Les évolutions des intensités avec la température sont les mêmes pour des solutions d'acide nitrique de concentration 1 et 5 mol/L (Annexe 1.13).

Pour toutes les conditions expérimentales retenues, le courant limite mesuré augmente avec la vitesse de rotation de l'électrode et il existe une évolution linéaire entre le $\log(I_L^{\text{Red}})$ et le $\log(\omega)$ avec une pente proche de 0,5 qui indique que la réaction est contrôlée par la diffusion (Annexe 1.11).

Evolution des constantes thermodynamiques et cinétiques

Le Tableau 1.6 montre l'évolution du potentiel standard apparent du couple Ce(IV)/Ce(III) et des coefficients de diffusion du Ce(IV) pour différentes températures à des concentrations en acide nitrique de 1, 5 et 7 mol/L.

Tableau 1.6 : Evolution du potentiel standard apparent du couple Ce(IV)/Ce(III) et des coefficients de diffusion du Ce(IV) pour différentes températures à des concentrations en HNO_3 de 1, 5 et 7 mol/L

Paramètre	T (°C)	[HNO ₃] (mol/L)		
		1	5	7
E°' (V/ESH)	60	-	$1,62 \pm 0,01$	$1,60 \pm 0,01$
	90	$1,67 \pm 0,01$	$1,64 \pm 0,01$	$1,62 \pm 0,01$
D_{Ce(IV)} (10^{-10} m ² /s)	60	$9,9 \pm 1,7$	$7,8 \pm 1,1$	$9,8 \pm 1,6$
	90	$12,0 \pm 2,1$	$5,9 \pm 0,8$	$8,6 \pm 1,2$

Il apparaît que le potentiel standard apparent augmente avec la température conformément à la loi de Nernst (équation (1.6)). Des lois empiriques linéaires peuvent être déterminées pour décrire l'évolution du potentiel standard en fonction de la température.

$$\text{A } 5 \text{ mol/L} \quad E^0(\text{Ce(IV)/Ce(III)}) = 1,660 + 4,78.10^{-4}T \quad (1.27)$$

$$\text{A } 7 \text{ mol/L} \quad E^0(\text{Ce(IV)/Ce(III)}) = 1,580 + 4,75.10^{-4}T \quad (1.28)$$

Les coefficients de diffusion du Ce(IV) augmentent également lorsque la température augmente. Cette évolution est cohérente avec la diminution de la viscosité du milieu dans la loi de Stokes-Einstein (équation (1.13)) lorsque la température augmente. La Figure 1.18 indique les lois empiriques d'évolution du coefficient de diffusion du Ce(IV) avec la température pour les trois concentrations d'acide nitrique étudiées.

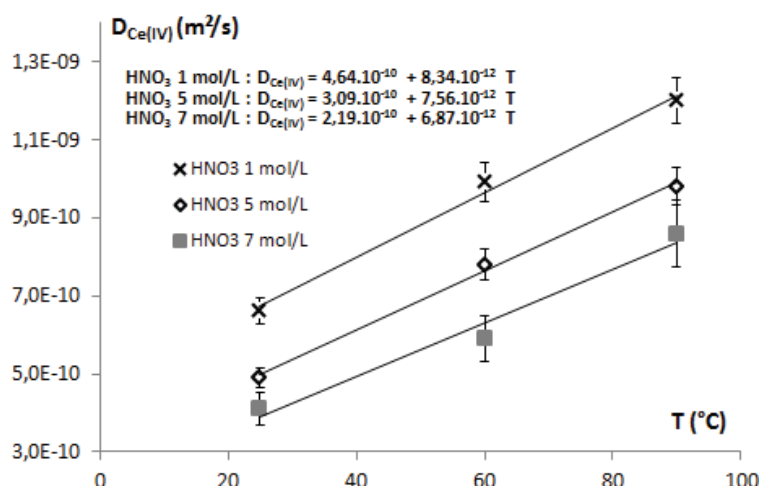


Figure 1.18 : Evolution du coefficient de diffusion du Ce(IV) avec la température pour une concentration d'HNO₃ de 1, 5 et 7 mol/L

La pente des droites $D_{\text{Ce(IV)}}=f(T)$ diminue lorsque la concentration d'acide nitrique augmente. Cette évolution ne peut pas s'expliquer uniquement par l'augmentation de la viscosité et il serait nécessaire de considérer d'autres paramètres physicochimiques pour pouvoir expliquer cette variation. Cependant, la justification de ces évolutions n'a pas pu être déterminée durant cette thèse.

1.4. Analogie Plutonium-Cerium en milieu HNO₃

L'étude du comportement électrochimique du plutonium en milieu acide nitrique est limitée par la stabilité des différents degrés d'oxydation du plutonium en fonction de la concentration d'acide nitrique et de la température. Pour dépasser ces limites et prévoir l'évolution des constantes thermodynamiques et cinétiques des couples redox du plutonium en milieu acide nitrique, le cérium est utilisé pour essayer de mettre en évidence des analogies (transposition d'évolution). La méthodologie est donc basée sur la comparaison des valeurs expérimentales déterminées avec le plutonium, de la littérature disponible et de la prévision de l'évolution calculée en considérant les données déterminées sur le cérium.

1.4.1. Potentiel standard apparent du couple Pu(IV)/Pu(III)

Considérons la mesure du potentiel standard apparent du couple redox Pu(IV)/Pu(III) réalisée en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C qui est confortée par la littérature disponible ($0,93 \pm 0,01$ V/ESH). En transposant la loi d'évolution déterminée sur le couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide nitrique en fonction de la concentration en acide nitrique à 25°C, on obtient l'équation

(1.29) qui constitue la prévision de l'évolution du potentiel standard apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) en fonction de la concentration en acide nitrique à 25°C.

$$E^0(\text{Pu(IV)/Pu(III)}) = 0,943 - 0,012[\text{HNO}_3] \quad (1.29)$$

La Figure 1.19 montre la prévision de l'évolution du potentiel standard apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) déterminée en considérant le potentiel standard du couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide nitrique à 25°C (pointillés) et les valeurs expérimentales du couple Pu(IV)/Pu(III) en fonction de la concentration d'acide nitrique à 25°C obtenues dans ces travaux ou disponibles dans la littérature.

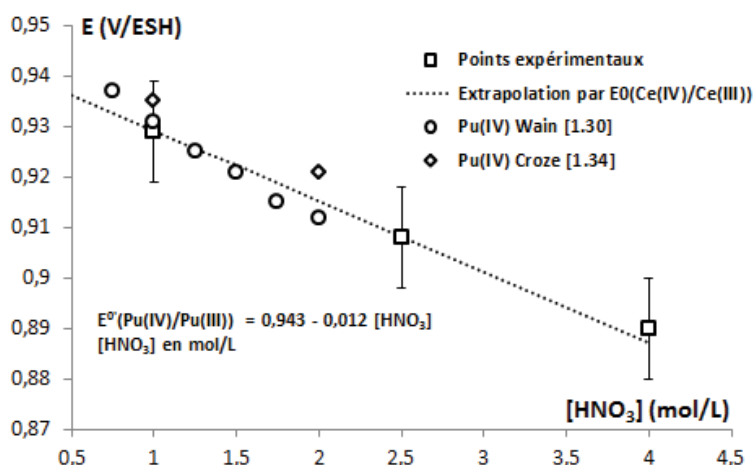


Figure 1.19 : Loi d'évolution du potentiel standard apparent du couple Ce(IV)/Ce(III) appliquée au couple Pu(IV)/Pu(III) en milieu acide nitrique à 25°C en fonction de la concentration en HNO₃

Ces résultats montrent que l'évolution simulée est cohérente avec les valeurs expérimentales du couple Pu(IV)/Pu(III) et avec les données de la littérature (Wain [1.29] et Croze [1.34]). Cette analogie permet d'estimer la valeur du potentiel standard apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) pour différentes concentrations d'acide nitrique à 25°C. Il est nécessaire de rappeler que cette évolution est basée sur les mesures réalisées sur le couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide nitrique (5 mesures expérimentales) et validée par les mesures réalisées sur le couple Pu(IV)/Pu(III) en milieu acide nitrique 2,5 et 4 mol/L, ce qui la rend plus robuste.

En appliquant la même méthodologie, l'équation (1.30) indique la prévision de l'évolution du potentiel standard apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) en milieu acide nitrique 1 mol/L en fonction de la température.

$$E^0(\text{Pu(IV)/Pu(III)}) = 0,917 + 4,8 \cdot 10^{-4}T \quad (1.30)$$

Avec T en K.

Malgré le manque de points expérimentaux et de données bibliographiques pour étayer cette prévision d'évolution, il y a un bon accord entre la valeur simulée et la mesure réalisée à 40°C en milieu acide nitrique 1 mol/L (respectivement de 0,933 et 0,94 ± 0,01 V/ESH).

Finalement, l'ensemble de ces résultats permet de prévoir la valeur du potentiel standard apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) sur une large gamme de concentration en acide nitrique (1 à 7 mol/L) et de température (25 à 90°C). L'existence de ces analogies confirme que les formes complexes majoritaires sont probablement similaires en milieu acide nitrique ($\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)^{3+}$).

1.4.2. Potentiel standard apparent du couple Pu(VI)/Pu(V)

En appliquant la même méthodologie, l'équation (1.31) indique la prévision de l'évolution du potentiel standard apparent du couple Pu(VI)/Pu(V) en fonction de la concentration en acide nitrique à 25°C.

$$E^0(\text{Pu(IV)/Pu(III)}) = 0,926 - 0,012[\text{HNO}_3] \quad (1.31)$$

Il apparaît un bon accord entre l'extrapolation proposée et le point expérimental obtenu à une concentration en acide nitrique de 2,5 mol/L. Par cette loi d'évolution, il est possible d'extrapoler la valeur du potentiel standard apparent du couple Pu(VI)/Pu(V) à une concentration en nitrate égale à 0 calculée à $0,926 \pm 0,01$ V/ESH. Ce résultat est très proche de la valeur reportée par Pourbaix [1.47] en milieu non complexant (0,928 V/ESH) et permet de renforcer la démarche proposée.

La Figure 1.20 montre la prévision de l'évolution du potentiel standard apparent du couple Pu(VI)/Pu(V) déterminée en considérant le potentiel standard du couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide nitrique à 25°C (pointillés) et les valeurs expérimentales du couple Pu(VI)/Pu(V) en fonction de la température en milieu acide nitrique 1 mol/L.

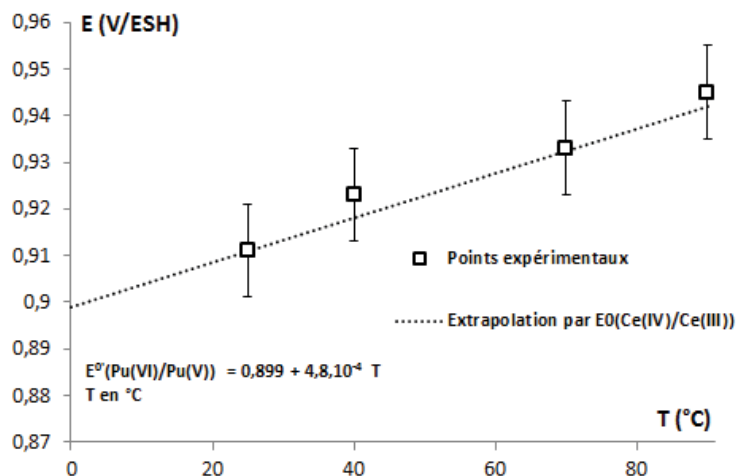


Figure 1.20 : Prévion de l'évolution du potentiel standard apparent du couple Pu(VI)/Pu(V) déterminée en considérant le potentiel standard du couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide nitrique à 25°C (pointillés) et les valeurs expérimentales du couple Pu(VI)/Pu(V) en fonction de la température en milieu acide nitrique 1 mol/L

Ces résultats montrent que les valeurs simulées à partir des évolutions constatées sur le couple Ce(IV)/Ce(III) (3 mesures expérimentales) sont cohérentes avec les valeurs expérimentales du couple Pu(VI)/Pu(V) obtenues à 40, 70 et 90°C. Ces résultats permettent de valider la transposition d'évolution entre les couples redox Ce(IV)/Ce(III) et Pu(VI)/Pu(V) avec la température en milieu acide nitrique 1 mol/L.

Finalement, l'ensemble de ces résultats permet de prévoir la valeur du potentiel standard apparent du couple Pu(VI)/Pu(V) sur une large gamme de concentration en acide nitrique (1 à 7 mol/L) et de température (25 à 90°C). L'existence de ces analogies semble indiquer que les formes complexes

majoritaires sont probablement similaires en milieu acide nitrique ($\text{PuO}_2(\text{NO}_3)^+$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)^{3+}$). Cette dernière supposition constitue une amélioration de la connaissance de la complexation du Pu(VI) en milieu acide nitrique mais nécessiterait d'être confirmée par d'autres analyses (EXAFS ...).

1.4.3. Coefficient de diffusion du Pu(IV) et du Pu(VI)

La Figure 1.21 expose la prévision de l'évolution du coefficient de diffusion du Pu(IV) et du Pu(VI) déterminée à partir de celles de $D_{\text{Ce(IV)}}$ et les points expérimentaux en milieu acide nitrique à 25°C.

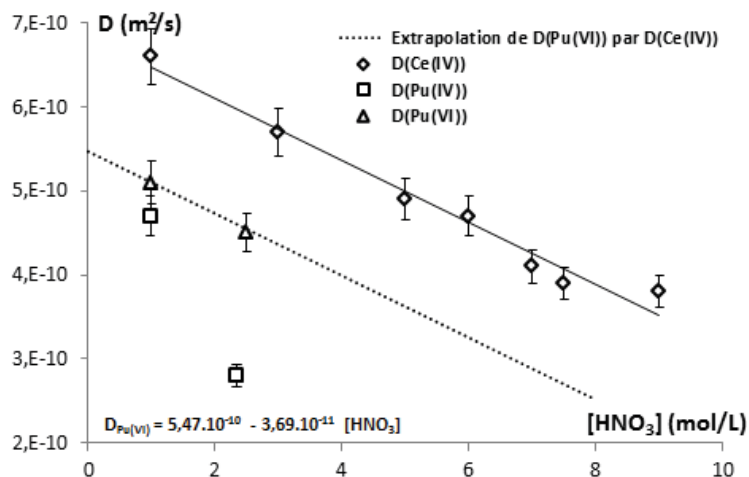


Figure 1.21 : Evolution du coefficient de diffusion du Ce(IV), Pu(IV) et Pu(VI) avec la concentration en acide nitrique à 25°C

Il apparaît d'une part que la valeur simulée pour $D_{\text{Pu(VI)}}$ en milieu acide nitrique 2,5 mol/L est cohérente avec la valeur expérimentale et, d'autre part, que la simulation proposée pour $D_{\text{Pu(IV)}}$ n'est pas viable. Ainsi, seule une transposition d'évolution entre le coefficient de diffusion du Pu(VI) et du Ce(IV) peut être réalisée en fonction de la concentration en acide nitrique à 25°C. Les raisons de cette similitude ne sont actuellement pas encore comprises et ne peuvent pas s'expliquer uniquement par l'équation de Stokes-Einstein (équation (1.13)) puisque les rayons hydrodynamiques sont différents mais que la complexation semble similaire.

La Figure 1.22 présente l'évolution du coefficient de diffusion du Ce(IV), Pu(IV) et Pu(VI) avec l'inverse de la température à une concentration de 1 mol/L.

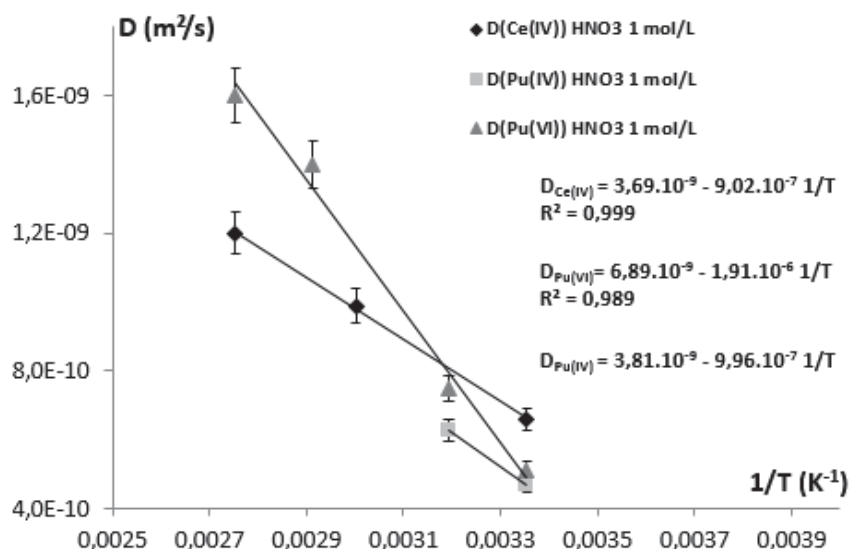


Figure 1.22 : Evolution du coefficient de diffusion du Ce(IV), Pu(IV) et Pu(VI) avec l'inverse de la température à une concentration en HNO_3 de 1 mol/L

Il apparait que les évolutions du coefficient de diffusion du Ce(IV), Pu(IV) et Pu(VI) avec l'inverse de la température ne peuvent pas être corrélées. Une des raisons qui peut expliquer ces différences de variations vient des différences entre les rayons hydrodynamiques de chaque espèce qui définit aussi bien un cation avec deux couches d'hydratation (Pu(IV) et Pu(VI)) que le cation seul (Ce(IV)). Néanmoins, même en considérant que les rayons hydrodynamiques sont inchangés et en effectuant les variations des coefficients de diffusion en fonction de T/r_H , les évolutions restent très différentes les unes des autres (Annexe 1.14). Finalement, ces différences ne semblent pas pouvoir être directement expliquées par des variations physico-chimiques et aucune analogie ne peut être réalisée.

1.5. Conclusion

L'étude du comportement électrochimique du plutonium en milieu acide nitrique a permis de mettre en évidence pour la première fois l'oxydation du Pu(IV) en Pu(V) dans un milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C. L'oxydation s'effectue à un potentiel de 1,15 V/ESH et l'échange électronique est couplé à une réaction chimique (dismutation du Pu(V), oxydation par l'acide nitrique et/ou formation/rupture des liaisons oxygènes).

L'étude paramétrique des couples Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) permet de déterminer l'évolution des constantes thermodynamiques et cinétiques en milieu acide nitrique en fonction de la concentration en HNO_3 et de la température. Cependant, l'instabilité des différents degrés d'oxydation du plutonium dans certaines conditions expérimentales ne permet pas d'acquérir des données représentatives des conditions de dissolution des combustibles nucléaires usés. Pour dépasser ces limites, l'étude du couple Ce(IV)/Ce(III) a permis de déterminer des lois empiriques transposées aux différents couples redox du plutonium lorsque l'analogie est avérée. Ainsi, les potentiels standard apparent des couples Ce(IV)/Ce(III), Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) ont les mêmes variations en fonction de la concentration en acide nitrique à 25°C (pente de -0,012) et en fonction de la température (pente de $4,8 \cdot 10^{-4}$). De même une analogie existe entre le coefficient de diffusion du Ce(IV) et du Pu(VI) en fonction de la concentration en acide nitrique à 25°C (pente de $-3,69 \cdot 10^{-11}$). L'ensemble de ces résultats permet de mieux comprendre le comportement en solution du plutonium en milieu acide nitrique et de mieux appréhender l'étude de la corrosion

CHAPITRE 2

Etude de la corrosion

CHAPITRE 2 : ETUDE DE LA CORROSION

2.1. Introduction

L'acier 304L est utilisé comme matériaux de structure dans l'étape de dissolution du combustible nucléaire usé et se retrouve au contact d'une solution d'acide nitrique concentrée, chaude et en présence d'ions oxydants. Ainsi, il est important de comprendre et de caractériser le comportement de cet acier (dont les caractéristiques sont décrites dans l'Annexe 2.1) dans ces milieux pour mieux appréhender les phénomènes de corrosion et contrôler la durée de vie des équipements. L'objectif de ce chapitre est d'améliorer la connaissance et la compréhension du rôle des ions oxydants issus de la dissolution sur le mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable 304L en milieu acide nitrique.

Ce chapitre s'articule autour de plusieurs études complémentaires :

- l'électrochimie afin de mieux comprendre le mécanisme de corrosion
- des essais gravimétriques pour déterminer les cinétiques et morphologies de corrosion
- plusieurs techniques d'analyse pour caractériser et comprendre au mieux la phénoménologie de corrosion.

La majeure partie du temps effectué sur Atalante (Marcoule) a été employée pour étudier le comportement électrochimique du plutonium en milieu acide nitrique (chapitre 1). Ainsi, la réalisation d'expérience de corrosion en présence de plutonium s'est limitée à l'étude électrochimique afin de mieux comprendre le mécanisme de corrosion du Pu(VI). Néanmoins, les expériences qui sont présentées dans ce chapitre en présence de l'espèce oxydante inactive Ce(IV) (essais gravimétriques, techniques d'analyses ...) devraient être réalisées ultérieurement avec du Pu(VI) pour pouvoir être comparées.

2.2. Etude bibliographique

2.2.1. Généralités

La corrosion d'un métal M est l'oxydation spontanée de celui-ci par un agent oxydant présent dans son environnement. Elle dépend donc essentiellement des cinétiques d'oxydoréduction et du pouvoir oxydant de la solution.

Deux mécanismes influencent le potentiel de corrosion (E_{corr}) qui représente le potentiel que prend le métal par rapport à la solution :

- la réaction de réduction du milieu (comportement électrochimique cathodique),
- la réaction d'oxydation du matériau (comportement électrochimique anodique).

La Figure 2.1 représente le comportement électrochimique anodique et cathodique d'un acier inoxydable en milieu acide nitrique en fonction du potentiel et de différentes réactions pouvant contrôler le mécanisme de réduction.

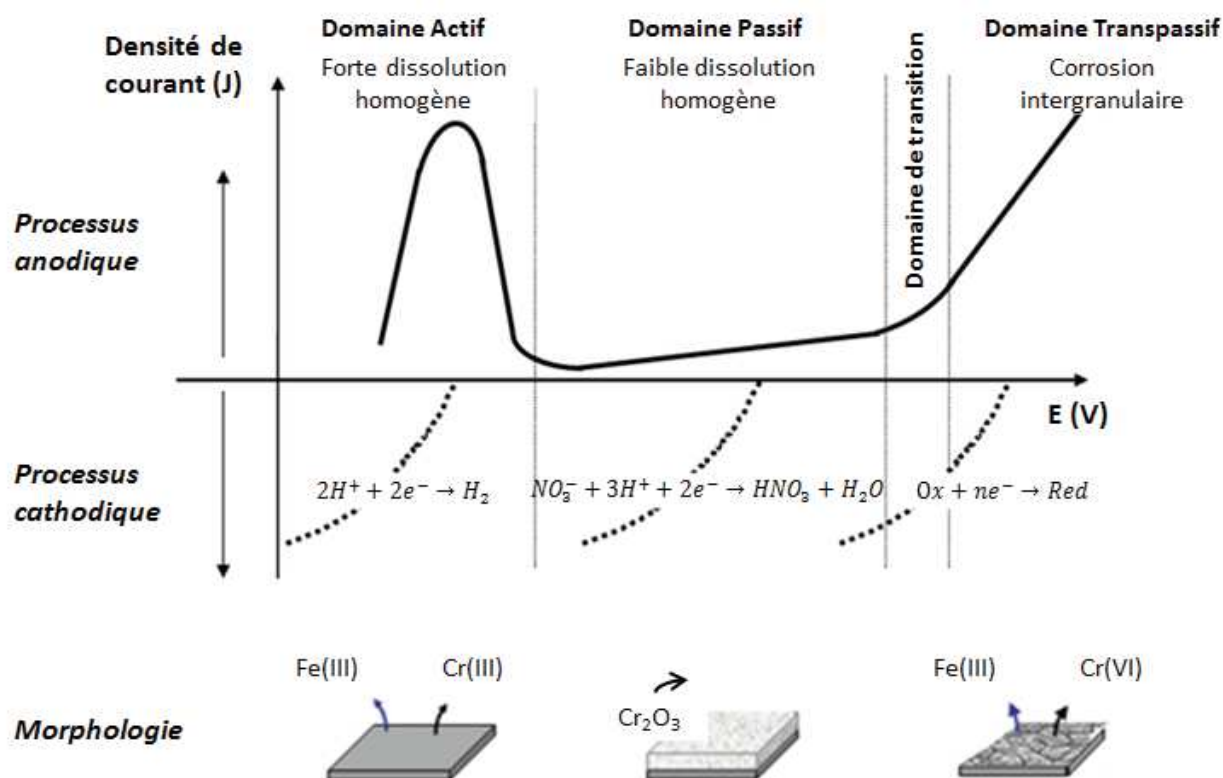


Figure 2.1: Comportement électrochimique des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique en fonction du potentiel et de différentes réactions contrôlant le mécanisme de réduction

Le comportement électrochimique cathodique est schématisé par la réduction du milieu. Le comportement électrochimique anodique d'un acier inoxydable est caractérisé par trois domaines :

- Le domaine actif qui correspond à une dissolution des éléments d'alliage de l'acier $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$. Cette dissolution conduit généralement à des densités de courant et à des vitesses de corrosion élevées.
- Le domaine passif où l'acier est entièrement recouvert d'une couche d'oxydes protectrice, stable et adhérente, de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur et principalement composée de chromine (Cr₂O₃). Le courant résiduel faible caractérise la résistance du matériau vis-à-vis de la corrosion (typiquement de l'ordre du $\mu A/cm^2$ pour les aciers inoxydables). En effet, il traduit l'équilibre permanent entre dissolution et reconstitution de la couche.
- Le domaine transpassif où une détérioration de la couche passive se produit, liée à une oxydation du Cr(III) en Cr(VI) soluble en milieu nitrique. Le caractère protecteur de cette couche est alors perdu et par conséquent il se produit une dissolution accrue du matériau.

Les courbes I-E obtenues expérimentalement sont une combinaison des deux comportements électrochimiques, le processus cathodique s'exprime lorsque le potentiel est inférieur au potentiel de corrosion ($E < E_{corr}$) tandis que le processus anodique est représenté lorsque le potentiel est supérieur au potentiel de corrosion ($E > E_{corr}$). Elles sont usuellement représentées en coordonnées semi-logarithmique ($\log(|J|) = E$) et l'application des droites de Tafel (Annexe 2.2) permet de déterminer le potentiel de corrosion et indirectement la vitesse de corrosion instantanée (V_{corr_i}). Cette dernière constante cinétique n'est pas représentative du système matériau-solution. Néanmoins, elle permet de déterminer des tendances ou de réaliser des comparaisons qualitatives.

2.2.2. Comportement de l'acier 304L en milieu acide nitrique

Comme pour l'étude de la cinétique électrochimique en solution, l'acide nitrique est utilisé comme électrolyte. Par conséquent ce paragraphe propose une synthèse non exhaustive de la littérature pour permettre de mieux appréhender le mécanisme de corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique en présence d'ions oxydants.

Mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur acier 304L

Il existe plusieurs différences notables entre une étude sur électrode inerte et une étude sur acier. Tout d'abord, sur une électrode en acier, le courant électrochimique mesuré est la somme du courant cathodique et du courant anodique. Ensuite, la présence d'une couche d'oxydes modifie fortement les cinétiques d'interface, ainsi les phénomènes d'absorption sont moins marqués sur acier 304L.

D'après les expériences préliminaires de Sicsic [1.4] il semble que le mécanisme de réduction de l'acide nitrique qui se déroule à une électrode d'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L à 40°C soit celui de la Zone 1 (type Vetter). Néanmoins, pour des conditions expérimentales plus sévères (100°C), Balbaud [1.5] a observé une dépendance de la densité de courant avec l'agitation et avec la concentration en nitrite (pour des surtensions importantes, soit $E = 0,05 \text{ V/ENH}$). Ainsi, il semblerait que le mécanisme de réduction de l'acide nitrique de la Zone 2 (type Schmid) puisse se réaliser. Les études se poursuivent¹ pour mieux comprendre le mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur acier.

Finalement, il semble que les deux mécanismes de réduction de l'acide nitrique soit en compétition sur acier inoxydable [1.17, 1.18] et que la variation des conditions expérimentales (concentration en acide nitrique et température) ou du protocole (présence de barbotage de gaz inerte) puissent modifier le mécanisme de corrosion.

Influence des produits de corrosion

Actuellement seule l'influence des produits de corrosion (Fe(III), Cr(III), Ni(II) et HNO_2), sur acier 304L en milieu acide nitrique 8 mol/L à 100°C a été étudiée [2.4]. Schosger montre que l'ajout de :

- Ni(II) aux concentrations 10^{-2} , 10^{-1} et 1 mol/L n'a aucune influence sur les courbes de polarisation réalisées sur acier 304L ou sur platine (potentiel ou intensité).
- HNO_2 a une influence sur les courbes de polarisation. Le potentiel de corrosion se déplace vers des potentiels plus électropositifs jusqu'à ce que l'acier se trouve dans son domaine transpassif. Les intensités sur la branche cathodique augmentent également pour des concentrations comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} mol/L d' HNO_2 .
- Fe(III) déplace le potentiel de corrosion vers des potentiels plus électropositifs jusqu'à ce que l'acier se trouve dans son domaine transpassif (8 mol/L d' HNO_3 avec 2,66 mol/L de Fe(III) à 100°C). De plus, l'intensité sur la branche cathodique augmente tandis qu'elle reste identique sur la branche anodique. Ainsi, les vitesses de corrosion instantanées augmentent pour des ajouts de Fe(III) à des concentrations comprises entre 0 et 2,66 mol/L. En effet, le fer catalyse la production d' HNO_2 et présente donc les mêmes effets sur les courbes de polarisation que l'ajout d'acide nitreux [2.12, 2.23].
- Cr(III) déplace le potentiel de corrosion vers des potentiels plus électropositifs jusqu'à ce que l'acier se trouve dans son domaine transpassif (5,5 mol/L d' HNO_3 avec 1 mol/L de

¹ Thèse de M. Benoit « Etude du comportement cathodique de l'acide nitrique sur acier inoxydable »

Cr(III) à 100°C). Les intensités anodique et cathodique augmentent légèrement avec la concentration en Cr(III) (et donc les vitesses de corrosion instantanées) jusqu'à des concentrations de 1 mol/L en Cr(III).

Dans tous les cas, l'espèce qui contrôle le mécanisme de réduction semble inchangée puisque l'allure de la branche cathodique n'est pas modifiée. Seule la densité de courant augmente pour l'ajout d' HNO_2 et de Fe(III) et par conséquent les vitesses de corrosion instantanées augmentent.

2.2.3. Comportement de l'acier 304L en milieu HNO_3 en présence de Pu(VI)

La corrosion électrochimique de l'acier 304L en milieu acide nitrique chaud en présence de Pu(VI) a déjà fait l'objet de quelques travaux. Cependant, compte tenu de la difficulté et des précautions à mettre en œuvre pour réaliser des expériences sur des espèces radioactives, la littérature disponible à ce sujet est limitée et parfois contradictoire.

Effet de la concentration en Pu(IV)

La Figure 2.2 montre des courbes I-E réalisées en milieu acide nitrique 8 mol/L à ébullition en présence de différentes concentrations de Pu(VI) [2.3].

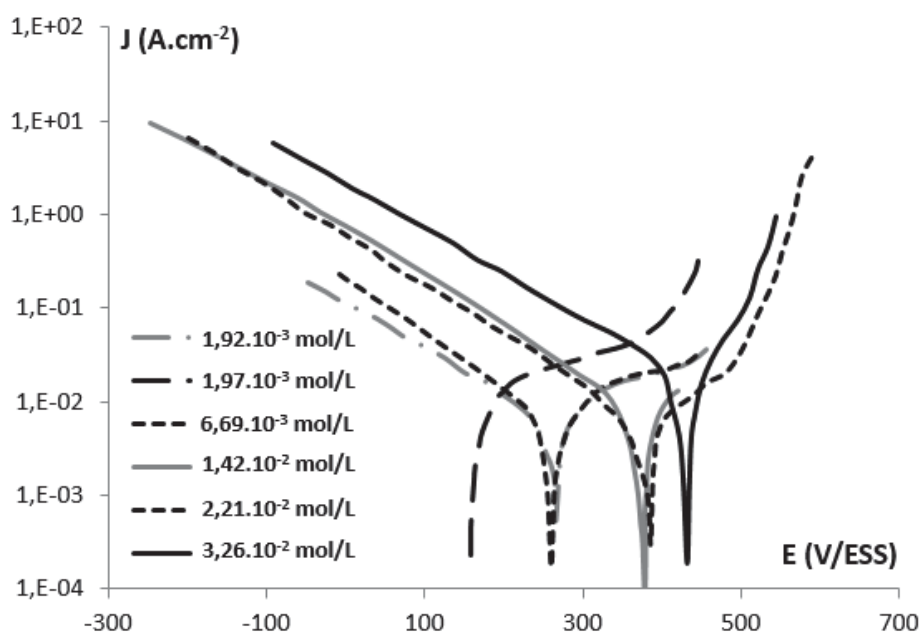


Figure 2.2 : Courbes I-E tracées par Espinoux sur acier 304L dans HNO_3 8 mol/L en présence de Pu à ébullition sous pression réduite (non communiquée par l'auteur qui indique une gamme de températures comprise entre 105 à 115°C) (retracées par DigitPlot) [2.3]

Le comportement électrochimique de l'acier 304L dans ces conditions expérimentales a la même allure pour des concentrations en Pu(VI) comprises entre $1,92 \cdot 10^{-3}$ et $3,26 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Il apparaît un unique domaine sur la branche cathodique qui varie linéairement avec le potentiel en coordonnée semi-logarithmique. La densité de courant cathodique varie lorsque la concentration en Pu(VI) augmente mais aucune tendance ne peut être déduite. La branche anodique montre une partie du domaine passif et parfois le domaine transpassif de l'acier 304L. La transition entre le domaine passif et le domaine transpassif semble dépendre de la concentration en Pu(VI) ce qui n'est pas usuel et les courbes I-E ne se rejoignent pas dans le domaine transpassif de l'acier. Ainsi, il semble que les expériences réalisées par Espinoux ne sont pas reproductibles, notamment

pour des concentrations de $1,92 \cdot 10^{-3}$ et $1,97 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Les potentiels et vitesses de corrosion instantanées déterminés par les auteurs sont reportés dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Potentiels et vitesses de corrosion instantanées de l'acier 304L en milieu HNO_3 8 mol/L à ébullition [2.3, 2.4]

[Pu(IV)] (mol/L)	0	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$6,69 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$2,21 \cdot 10^{-2}$	$3,26 \cdot 10^{-2}$
Ecorr (V/ESH)	0,750	0,815	0,915	0,913	1,015	1,030	1,070
Vcorr_i (µm/an)	20	23,3	17,3	15,3	16,3	27,8	48,8

Ce tableau indique que le potentiel de corrosion a tendance à augmenter lorsque la concentration en Pu(VI) augmente (excepté la valeur à $6,69 \cdot 10^{-3}$ mol/L). Cependant, pour des concentrations en Pu(VI) proches ($1,92 \cdot 10^{-3}$ et $1,97 \cdot 10^{-3}$ mol/L) l'auteur détermine des potentiels de corrosion différents.

Il est possible de distinguer deux zones différentes de concentration en Pu(VI) pour l'évolution des vitesses de corrosion :

- Pour des concentrations inférieures à $2,21 \cdot 10^{-2}$ mol/L, les vitesses de corrosion instantanées sont proches de la valeur déterminée par Schosger en milieu acide nitrique 8 mol/L à ébullition.
- Pour des concentrations supérieures à $2,21 \cdot 10^{-2}$ mol/L, la présence de Pu(VI) augmente la vitesse de corrosion instantanée.

Finalement, la présence de Pu(VI) augmente le potentiel de corrosion qui se rapproche du domaine transpassif du matériau et la vitesse de corrosion peut augmenter si le Pu(VI) est suffisamment concentré. Cependant, plusieurs valeurs reportées par Espinoux [2.3] ne coïncident pas avec la mesure en milieu acide nitrique seul [2.4], ce qui pourrait indiquer une absence de reproductibilité des mesures. Ainsi, cette étude ne sera pas retenue pour comparer les résultats expérimentaux qui seront obtenus.

Effet de la température

La Figure 2.3 présente la variation du potentiel de corrosion mesuré par Osawa [2.5] dans un milieu acide nitrique 9 mol/L en fonction de la température pour différentes concentrations en Pu(VI).

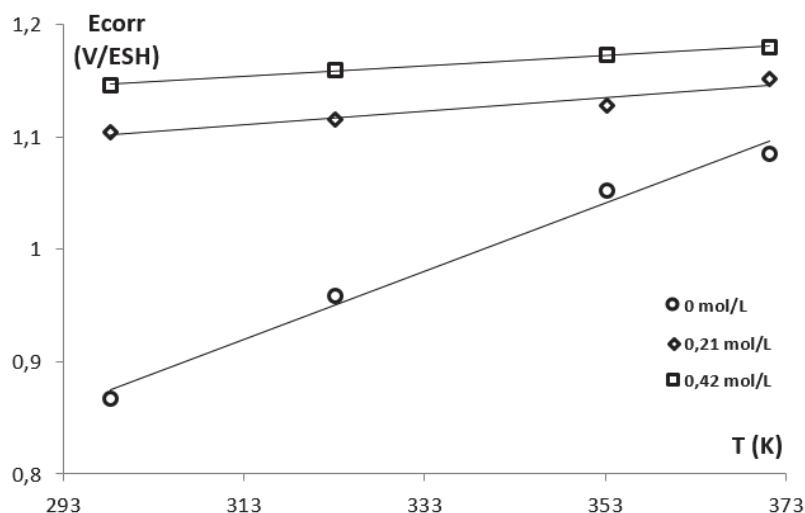


Figure 2.3 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier 304L dans une solution d' HNO_3 9 mol/L en fonction de la température pour différentes concentrations en $Pu(VI)$

Il apparaît qu' E_{corr} augmente avec la température entre 25 et 100°C. L'évolution est similaire pour les deux concentrations en $Pu(VI)$ 0,21 et 0,42 mol/L, ce qui indique qu'il ne semble pas y avoir d'effet de synergie des deux paramètres (température et concentration en $Pu(VI)$) sur le potentiel de corrosion. Il apparaît également que l'augmentation d' E_{corr} avec la température est plus marquée en milieu acide nitrique seul qu'en présence de $Pu(VI)$. Cet effet vient probablement des concentrations élevées en $Pu(VI)$ utilisées par l'auteur qui influent sur le potentiel de corrosion qui se situe ainsi proche de la limite passif-transpassif de l'acier. Par conséquent, la variation avec la température est moins importante. Finalement, il est possible de déterminer des lois d'évolution linéaires entre E_{corr} et la température.

$$0 \text{ mol/L } Pu(VI) \quad E_{corr} = 3,03 \cdot 10^{-3} T - 0,028 \quad (2.1)$$

$$0,21 \text{ mol/L } Pu(VI) \quad E_{corr} = 6,13 \cdot 10^{-4} T + 0,919 \quad (2.2)$$

$$0,42 \text{ mol/L } Pu(VI) \quad E_{corr} = 4,66 \cdot 10^{-4} T + 1,010 \quad (2.3)$$

Conclusion

Il semblerait que les potentiels de corrosion et les vitesses de corrosion instantanées soient sensibles à la concentration en $Pu(VI)$ ($1,92 \cdot 10^{-3}$ à $3,26 \cdot 10^{-2}$ mol/L) dans des conditions de température et de concentration en acide nitrique fixées [2.3] (9 mol/L en acide nitrique entre 25 et 100°C). De même, il apparaît que le potentiel de corrosion dépend de la température [2.5]. Cependant, ces expériences sont insuffisantes pour appréhender le comportement électrochimique de l'acier 304L en milieu acide nitrique en présence de $Pu(VI)$ dans des conditions représentatives de la dissolution du combustible utilisé. Le comportement de l'acier 304L en milieu acide nitrique va également être étudié en présence d'une autre espèce oxydante : le $Ce(IV)$ qui est un bon analogue du $Pu(VI)$ en solution (chapitre 1).

2.2.4. Comportement de l'acier 304L en milieu HNO_3 en présence de $Ce(IV)$

Comme le $Ce(IV)$ n'est pas stable en milieu acide nitrique, il existe deux types d'études dans la littérature :

- celles qui utilisent un système de régénération via l'électrochimie ou le bullage d'argon
- celles qui effectuent un renouvellement de la solution (en flux continu ou par période)

Dans les deux cas, des lois empiriques peuvent être obtenues à partir des résultats expérimentaux pour décrire l'évolution des vitesses de corrosion en fonction de plusieurs paramètres (température et concentration en Ce(IV) ou HNO_3). Dans certaines études, des analyses de la coupe des échantillons permettent d'évaluer si une corrosion intergranulaire (CIG) est présente à la surface des échantillons et d'évaluer l'influence des paramètres expérimentaux sur les indentations (le cas échéant).

La présence d'un régime de corrosion intergranulaire transitoire signifierait que les lois empiriques déterminées ne sont valables que pour un temps d'immersion donné. Il est donc essentiel de savoir si les vitesses de corrosion obtenues par les différents auteurs sont représentatives de la vitesse de dissolution, de la vitesse de corrosion fiabilisée à long terme ou ne sont valables que pour le temps d'immersion effectué.

2.2.4.1. Corrosion de l'acier 304L en milieu HNO_3 en présence de Ce(IV) par renouvellement de la solution

Détermination de lois empiriques

Un premier rapport [2.11] permet d'établir deux lois empiriques entre la vitesse de corrosion et la concentration en Ce(IV) dans l'acide nitrique 3 mol/L à 45 et 60°C :

- Pour des concentrations en Ce(IV) comprises entre $1,4 \cdot 10^{-4}$ et $2,1 \cdot 10^{-3}$ mol/L à 45°C :

$$V_{\text{corr}} = 100378 [\text{Ce(IV)}] \quad (2.4)$$

- Pour des concentrations en Ce(IV) comprises entre $3,6 \cdot 10^{-4}$ et $1,1 \cdot 10^{-3}$ mol/L à 60°C :

$$V_{\text{corr}} = 214200 [\text{Ce(IV)}] - 52,33 \quad (2.5)$$

Ces résultats expérimentaux proviennent d'expériences réalisées sur acier 304L immergé pendant 24h dans une solution de 2L renouvelée (100 à 200 ml/h) pour limiter la réduction du Ce(IV). L'auteur précise que le taux de renouvellement n'a pas d'effet sur les vitesses de corrosion.

Dans une seconde étude, Sanchez *et al.* [2.8-2.10] déterminent plusieurs lois empiriques pour un temps d'immersion de 5 heures qui permettent d'évaluer la vitesse de corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique en présence de Ce(IV) en fonction :

- de la température (loi de type Arrhenius) entre 30 et 80°C en milieu acide nitrique 2,5 mol/L contenant du Ce(IV) 10^{-2} mol/L

$$\ln(V_{\text{corr}}) = 19,92 - 3,63 \cdot 10^3 \frac{1}{T} \quad (2.6)$$

Avec V_{corr} en mm/an et T en K.

Il apparaît que les vitesses de corrosion de l'acier 304L dépendent de la température. En faisant l'hypothèse d'un comportement de type Arrhenius, l'énergie d'activation a été estimée à 30 kJ.mol⁻¹ dans ces conditions.

- de la concentration en Ce(IV) en milieu acide nitrique 2,5 mol/L à 30 et 50°C

$$V_{\text{corr}} = 557116 [\text{Ce(IV)}] \quad (2.7)$$

$$V_{\text{corr}} = 217420 [\text{Ce(IV)}] \quad (2.8)$$

Avec V_{corr} en mm/an et $[\text{Ce(IV)}]$ en mol/L.

L'évolution de la vitesse de corrosion avec la concentration en Ce(IV) est linéaire jusqu'à une concentration de 5,5.10⁻² mol/L en Ce(IV) à 50°C et 2,5.10⁻² mol/L à 30°C. Ces lois empiriques ne coïncident pas avec une autre étude [2.11]. La différence entre les deux études provient de la gamme de concentration en Ce(IV) étudiée : 10⁻² à 5,5.10⁻² mol/L pour Sanchez et 1,4.10⁻⁴ à 2,1.10⁻³ mol/L pour le rapport de 1972 et du temps d'immersion. Ces résultats semblent indiquer soit l'existence de plusieurs lois empiriques en fonction de la gamme de concentrations en Ce(IV) étudiée soit une synergie entre la température et la concentration en Ce(IV) sur les vitesses de corrosion ou encore d'une dépendance de la vitesse de corrosion au temps (qui indiquerait un régime de corrosion intergranulaire transitoire).

- de la concentration en acide nitrique à 50°C en présence de Ce(IV) 2,5.10⁻² mol/L :

$$V_{\text{corr}} = 3,90.10^3 \ln([\text{HNO}_3]) + 1,12.10^4 \quad (2.9)$$

Avec V_{corr} en mm/an et $[\text{HNO}_3]$ en mol/L.

Selon Sanchez, la vitesse de corrosion augmente de façon logarithmique avec la concentration en acide nitrique entre 1 et 4 mol/L. En accord avec les lois présentées dans ce paragraphe, il semble que ce paramètre expérimental soit celui qui ait le moins d'influence sur la vitesse de corrosion de l'acier 304L.

- de l'agitation

La vitesse de corrosion augmente lorsque la vitesse de rotation du barreau magnétique placé dans le réacteur augmente. Il apparaît qu'en l'absence d'agitation, les vitesses de corrosion sont identiques sur trois aciers inoxydables différents (acier 304L, acier 216L et Uranus 65) tandis qu'elles se différencient quand l'agitation augmente. Le régime de convection forcée permet de contrôler la couche de diffusion proche des échantillons et semble avoir un effet sur les vitesses de corrosion.

Observations morphologiques

Lors de ces différents essais de corrosion, Sanchez effectue systématiquement des métallographies sur coupe des surfaces des échantillons exposés. Dans la plupart des cas, il observe la présence d'indentations ce qui met en évidence un régime de corrosion intergranulaire. Les différents paramètres expérimentaux ont une influence sur ces indentations pour une durée d'essai de 26 heures :

- l'augmentation de température de 30 à 80°C augmente les vitesses de corrosion et donc la profondeur des indentations qui passe de 5 à 25 μm .
- la variation de la concentration en Ce(IV) augmente les vitesses de corrosion et a une influence sur la largeur des indentations plutôt que sur la profondeur (élargissement).
- L'évolution de la concentration en HNO_3 a un effet important sur la morphologie de surface de l'acier 304L. En effet, à une concentration en acide nitrique de 1 mol/L, Sanchez constate l'absence d'indentations tandis qu'elles sont présentes à une concentration de 4 mol/L à une même température de 50°C. La concentration en acide nitrique semble avoir un rôle important dans l'établissement du régime de corrosion intergranulaire.

Certains auteurs [2.11] observent des indentations à partir d'une concentration en Ce(IV) de $7,1 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans l'acide nitrique 3 mol/L à 45°C et 60°C. Par conséquent, une faible concentration en Ce(IV) suffit pour initier le régime de corrosion intergranulaire.

2.2.4.2. Corrosion de l'acier 304L en milieu HNO_3 en présence de Ce(IV) avec régénération du Ce(IV) par ozone

L'ozone est utilisé pour régénérer le Ce(IV) qui est réduit lors du processus de corrosion ou par le milieu acide nitrique. Cette technique permet également de faire varier le ratio $[\text{Ce(IV)}]/[\text{Ce(III)}]$ et de le maintenir constant. Ainsi, Shah [2.6] a étudié l'influence de ce ratio sur la vitesse de corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L à 25°C pendant 8 heures d'immersion. Les valeurs qu'il a obtenues sont indiquées dans le Tableau 2.2

Tableau 2.2 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du ratio molaire $[\text{Ce(IV)}]/[\text{Ce(III)}]$ dans HNO_3 4 mol/L à 25°C

$[\text{Ce(IV)}]/[\text{Ce(III)}]$ (mol/L)	0,4/0,0	0,3/0,1	0,2/0,2	0,1/0,3
V_{corr} (mm/an)	21,4	16,1	14,1	8,8

Il apparaît que le ratio $[\text{Ce(IV)}]/[\text{Ce(III)}]$ a un impact sur les vitesses de corrosion. En effet, plus le ratio est élevé et plus la vitesse de corrosion augmente. Dans les expériences de Shah aucune observation de surface n'a été réalisée. Par conséquent, cette étude ne peut pas être retenue car s'il y a présence d'indentations intergranulaires la vitesse de corrosion dépendrait du temps et la valeur reportée ne serait valable que pour un temps d'immersion de 8 heures.

Il existe une étude de décontamination réalisée en milieu acide nitrique avec de faibles concentrations en Ce(IV) qui est maintenue constante (aucune présence de Ce(III)) via la présence d'ozone [2.7]. Les données de Claire permettent de déterminer une loi empirique qui décrit l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier 304L avec la concentration en Ce(IV) dans l'acide nitrique 4 mol/L à 25°C pendant 24 heures :

$$V_{\text{corr}} = 430640 [\text{Ce(IV)}] \quad (2.10)$$

Il semble exister une variation linéaire de la vitesse de corrosion pour des concentrations en Ce(IV) comprises entre $3,6 \cdot 10^{-3}$ et $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L dans un milieu acide nitrique 4 mol/L à 25°C

régénéré par ozone. Claire précise qu'il observe la présence de pénétrations intergranulaires sur tous les échantillons.

Il apparaît que cette pente est plus importante que celle déterminée par Sanchez à 30°C (217420) après 5 heures d'immersion. Ces résultats semblent confirmer que la vitesse de corrosion dépend du temps d'immersion et que le régime de corrosion intergranulaire se situe dans son domaine transitoire.

2.2.5. Corrosion intergranulaire

En milieu acide nitrique concentré ($> 1 \text{ mol/L}$) et en présence d'ions oxydants, l'augmentation du potentiel de corrosion peut entraîner une perte progressive de la passivité de l'acier inoxydable et s'accompagner d'un marquage des grains en surface. Ainsi, dans le domaine transpassif la dissolution se réalise préférentiellement au niveau du joint de grain et conduit à leurs déchaussements progressifs due à la différence d'énergie entre les joints de grains et les grains qui entraînent une différence de potentiel [2.19]. Ce phénomène est appelé corrosion intergranulaire (CIG).

Le passage d'un régime de dissolution homogène à un régime de corrosion intergranulaire se caractérise expérimentalement par la présence de pénétrations intergranulaires mises en évidence par l'observation de la coupe des échantillons au microscope optique (analyse destructive). Néanmoins des analyses non destructives peuvent permettre de pressentir la présence de CIG et sont utilisées dans ces travaux :

- Les observations au microscope électronique à balayage (MEB)

La présence d'un marquage de grains peut être un indicateur du régime de corrosion intergranulaire. En effet, la présence d'indentations induit un marquage des joints de grain mais la réciproque n'est pas toujours vraie.

- L'analyse des courbes gravimétriques ($\Delta m = f(t)$)

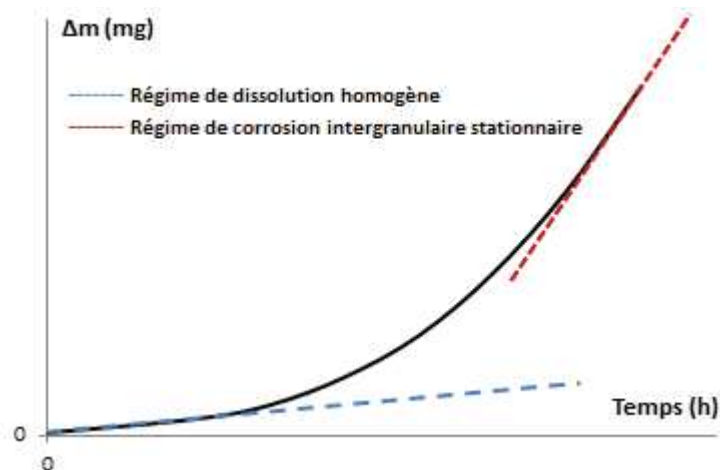


Figure 2.4 : Courbe $\Delta m = f(t)$ caractéristique du passage du régime de dissolution homogène au régime de corrosion intergranulaire stationnaire

Cette courbe a un comportement singulier lors du changement de régime. Tout d'abord, une linéarité dans les premiers instants qui traduit une dissolution homogène du matériau. La perte de cette linéarité peut être assimilée à un début de régime de corrosion intergranulaire transitoire. Enfin, lorsque le régime de corrosion intergranulaire est stationnaire, la perte de masse retrouve une évolution linéaire avec le temps mais beaucoup plus marquée que la pente de la dissolution homogène.

- L'analyse des courbes $V_{\text{corr}}=f(t)$: la vitesse de corrosion augmente avec le temps lors du régime transitoire et devient constante lorsque le régime de corrosion intergranulaire est stationnaire. Le plus souvent les temps nécessaires pour atteindre le régime stationnaire sont élevés et les essais gravimétriques réalisés en laboratoire ne permettent pas de les atteindre. Ainsi, un modèle a été développé pour déterminer la vitesse de corrosion fiabilisée à long terme et sera utilisé dans ces travaux.

Conclusion

Dans toutes les expériences, la présence de Ce(IV) permet d'initier le régime de corrosion intergranulaire. En comparant les différentes lois empiriques déterminées, il semble que le régime de corrosion intergranulaire soit dans son domaine transitoire. Par conséquent, l'ensemble des lois empiriques déterminées ne sont valables que pour le temps d'immersion correspondant. Un modèle développé au laboratoire (CEA/LECNA) permet d'évaluer la valeur de la vitesse de corrosion fiabilisée à long terme et sera appliqué ultérieurement aux expériences de Sanchez (seul auteur qui indique les différentes pesées au cours du temps, données nécessaires pour appliquer le modèle).

2.3. Comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L pour différentes températures

La concentration en acide nitrique sélectionnée pour cette étude est de 4 mol/L. Cette valeur est intermédiaire aux concentrations rencontrées lors de l'étape de dissolution du combustible nucléaire (2 – 6 mol/L). De plus, une concentration en acide nitrique de 4 mol/L permet de s'assurer du mécanisme de réduction de l'acide nitrique qui n'est pas bien isolé au-delà de cette valeur [2.2].

2.3.1. Etude expérimentale préliminaire en milieu acide nitrique 4 mol/L

L'objectif de cette partie est de déterminer des conditions expérimentales permettant d'obtenir des courbes I-E de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L reproductibles sur les montages en actif (CEA Marcoule) et en inactif (CEA Saclay). Ainsi, les résultats obtenus en présence des espèces oxydantes Pu(VI) (actif) et Ce(IV) (inactif) pourront être comparés et discutés.

Les différents mécanismes de réduction de l'acide nitrique qui peuvent être proposés proviennent d'analogies avec la littérature mais ne font pas l'objet d'une étude spécifique. En effet, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse concernent l'influence des ions oxydants et l'acide nitrique est utilisé comme électrolyte.

Certaines conditions expérimentales peuvent modifier le comportement en corrosion de l'acier 304L comme :

- le prétraitement des éprouvettes d'acier 304L qui permet d'enlever la couche d'écrouissage
- le flux du barbotage d'argon qui limite la concentration en HNO_2 et NO_x

Ces paramètres sont étudiés dans les paragraphes suivants.

2.3.1.1. Courbes I-E de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C

La Figure 2.5 montre la courbe I-E de l'acier 304L (matériau brut) en milieu acide nitrique à 70°C obtenue en appliquant le motif de potentiel décrit dans l'Annexe 2.2.

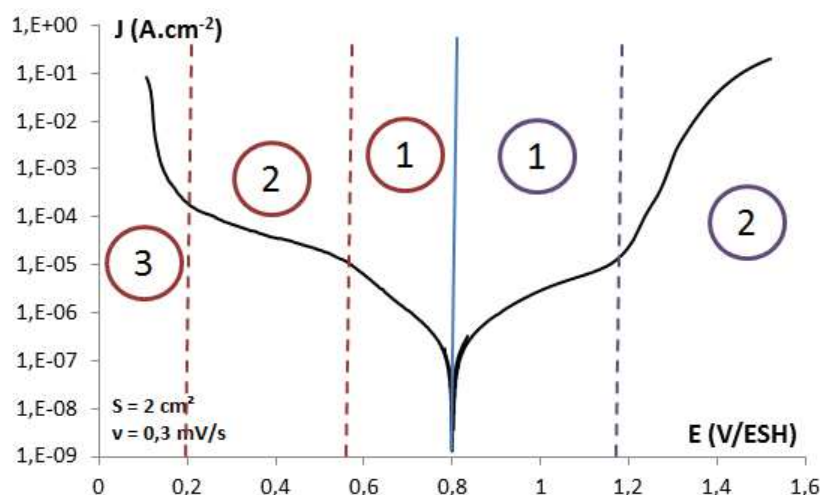


Figure 2.5 : Courbe I-E de l'acier 304L en milieu HNO_3 4 mol/L à 70°C

Sur la courbe I-E de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L, il apparaît trois domaines différents sur la branche cathodique qui s'étend de 0,80 à 0,10 V/ESH :

- Le premier compris entre 0,80 et 0,55 V/ESH où la densité de courant augmente linéairement en coordonnée semi-logarithmique lorsque le potentiel diminue [2.2, 2.13]. Ce domaine n'est pas sensible à la concentration en HNO_2 (particulièrement visible sur la Figure 2.16) et semble correspondre à un mécanisme de type Vetter [2.2, 2.13].
- Le second compris entre 0,55 et 0,20 V/ESH où la densité de courant augmente légèrement lorsque le potentiel diminue [2.2, 2.13]. Dans ce domaine l'intensité augmente avec la concentration en HNO_2 (particulièrement visible sur la Figure 2.16). Ainsi, le mécanisme semble être proche de celui de Schmid.
- Enfin, dans le dernier domaine de potentiel compris entre 0,20 et 0,10 V/ESH se déroule la réduction du proton. La densité de courant augmente fortement lorsque le potentiel diminue.

Sur la branche anodique, il apparaît deux domaines de potentiel qui s'étendent de 0,80 à 1,5 V/ESH.

- Le premier compris entre 0,80 et 1,18 V/ESH correspond au domaine passif de l'acier 304L où la densité de courant augmente avec le potentiel.
- Le second domaine compris entre 1,18 et 1,50 V/ESH est caractéristique du domaine transpassif de l'acier 304L. Il y a alors une forte augmentation de la densité de courant avec le potentiel.

Le potentiel de corrosion vaut $0,80 \pm 0,01$ V/ESH et la vitesse de corrosion instantanée est estimée à $4,6 \pm 0,5$ $\mu\text{m}/\text{an}$ dans l'acide nitrique 4 mol/L à 70°C.

2.3.1.2. Influence du prétraitement sur le comportement en corrosion de l'acier 304L dans l'acide nitrique 4 mol/L à 25°C

La sollicitation mécanique lors de l'usinage de la matière induit une couche d'écrouissage qui peut modifier la réactivité de l'interface d'un échantillon à l'autre. Usuellement, un polissage mécanique ou un décapage dans un bain nitro-fluorhydrique permet d'éliminer cette couche écrouie mais ces traitements de surface peuvent présenter d'autres inconvénients et modifier la surface de l'échantillon.

Compte tenu de la géométrie des éprouvettes (conique), seul un décapage chimique peut être utilisé comme prétraitement. Le milieu nitro-fluorhydrique est très corrosif et quelques minutes ou

heures d'immersion suffisent à enlever une couche de plusieurs dizaines de nanomètres de manière homogène sur l'échantillon (l'épaisseur perdue dépend du temps d'immersion). Puis les échantillons sont placés dans une solution d'acide nitrique pour former une couche passive contrôlée et reproductible d'un échantillon à l'autre (Annexe 2.3). De ce fait, les expériences électrochimiques sont réalisées à une température de 25°C pour ne pas modifier la couche d'oxydes formée lors des prétraitements. La Figure 2.6 présente des courbes $\log(|J|)=E$ réalisées sur des échantillons d'acier 304L brut et ayant subi un décapage qui permet d'enlever une couche soit de 5 μm soit de 15 μm dans un milieu acide nitrique 4 mol/L à 25°C.

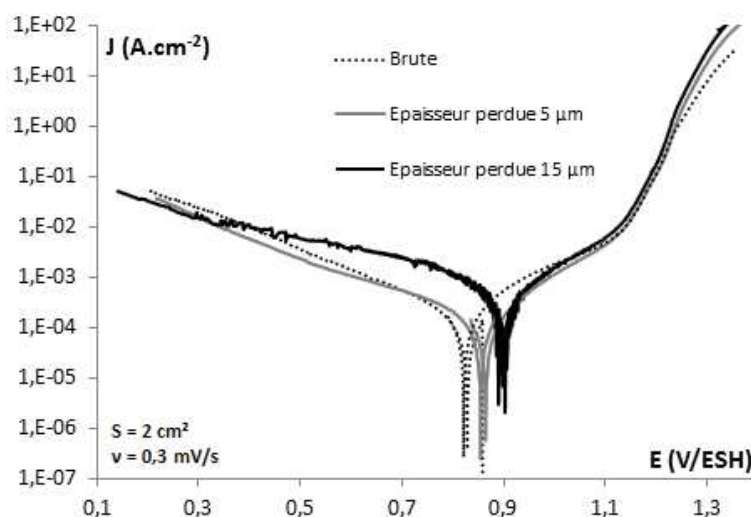


Figure 2.6 : Courbes $\log(J)=E$ réalisées sur des échantillons d'acier 304L brut et ayant subi un décapage qui permet d'enlever une couche de 5 μm et de 15 μm dans un milieu HNO_3 4 mol/L à 25°C

Les courbes I-E réalisées sur le matériau brut et pour une épaisseur perdue de 5 μm ont un comportement électrochimique similaire. La branche cathodique se caractérise par une variation linéaire de la densité de courant en fonction du potentiel en coordonnée semi-logarithmique. Les pentes sont proches pour le matériau brut et pour une épaisseur perdue de 5 μm mais est moins prononcée pour une épaisseur perdue de 15 μm . Cependant, la densité de courant est supérieure pour le matériau le plus décapé. La branche anodique est identique pour toutes les expériences et ne semble pas être affectée par le décapage (jusqu'à une épaisseur perdue de 15 μm). L'exploitation de ces courbes I-E permet de déterminer les potentiels et vitesses de corrosion instantanées reportés dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Potentiels et vitesses de corrosion instantanées déterminés² pour différentes conditions de décapage de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L à 25°C

Epaisseur perdue (μm)	0	5	15
Vcorr_i (mm/an)	3,6 ± 0,4	3,6 ± 0,4	20,4 ± 2,1
Ecorr (V/ESH)	0,82 ± 0,01	0,85 ± 0,02	0,90 ± 0,03

Lorsque l'épaisseur décapée augmente, le potentiel de corrosion augmente et passe de 0,82 ± 0,01 V/ESH (échantillon brut) à 0,90 ± 0,03 V/ESH (15 μm). De même, la vitesse de

² Exploitations réalisées conformément à l'Annexe 2.2

corrosion instantanée augmente et varie de $3,6 \pm 0,4$ mm/an (échantillon brut) à $20,4 \pm 2,1$ mm/an ($15 \mu\text{m}$). Il apparaît que les valeurs reportées dans le Tableau 2.3 à 25°C sont supérieures à celles déterminées sur la Figure 2.5 ($4,6 \pm 0,5 \mu\text{m/an}$) à 70°C . Les différences entre les deux expériences restent inexpliquées et cette question n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie durant la thèse. Pour expliquer ces différences lorsque l'échantillon est décapé, des mesures de rugosité de surface (R_a)³ ont été réalisées car la mesure électrochimique dépend fortement de l'état de surface d'un échantillon, et sont présentées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Mesures de rugosité de surface des échantillons d'acier 304L dans les différentes conditions de décapage

Epaisseur perdue (μm)	0	5	15
Rugosité (R_a)	$0,77 \pm 0,05$	$1,66 \pm 0,10$	$2,97 \pm 0,20$

Ce tableau indique que la surface de réaction de l'échantillon est modifiée avec le décapage. En effet, la rugosité passe de 0,77 pour le matériau brut à 2,97 pour le matériau ayant subi une perte d'épaisseur de $15 \mu\text{m}$. Par conséquent, la surface spécifique de l'échantillon augmente lorsqu'il est décapé, ce qui peut modifier les intensités mesurées lors des essais de corrosion électrochimique.

Finalement, le décapage déplace le potentiel de corrosion de l'acier 304L vers son domaine transpassif, augmente la surface spécifique et peut ainsi modifier la cinétique des réactions. Par conséquent, les échantillons utilisés pour nos expériences de corrosion électrochimique seront bruts de décapage et subiront simplement des ultrasons pour enlever les pollutions chimisorbées.

2.3.1.3. Impact du barbotage de gaz inerte sur le comportement en corrosion de l'acier 304L dans l'acide nitrique 4 mol/L à 70°C

Lors des essais de corrosion électrochimique réalisés en boîte à gants (actif), le barbotage de gaz inerte n'est pas réalisé lors de la chauffe. Ainsi, la phase gazeuse n'est plus contrôlée et un équilibre liquide-gaz se produit ce qui engendre une accumulation d'acide nitreux en solution qui peut modifier le mécanisme de corrosion. La Figure 2.7 montre l'influence d'un bullage d'argon sur les courbes de polarisation de l'acier 304L (matériau brut nettoyé par ultrason) en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C dans les deux cas extrêmes :

- un bullage d'argon en solution avant les essais électrochimiques puis un maintien du barbotage en phase gazeuse durant la montée en température et l'expérience,
- un bullage d'argon en solution avant les essais électrochimiques sans maintien du flux d'argon en phase gazeuse durant la montée en température et l'expérience.

³ La rugosité est l'écart moyen arithmétique caractérisant l'évolution de la surface par rapport à un état d'origine

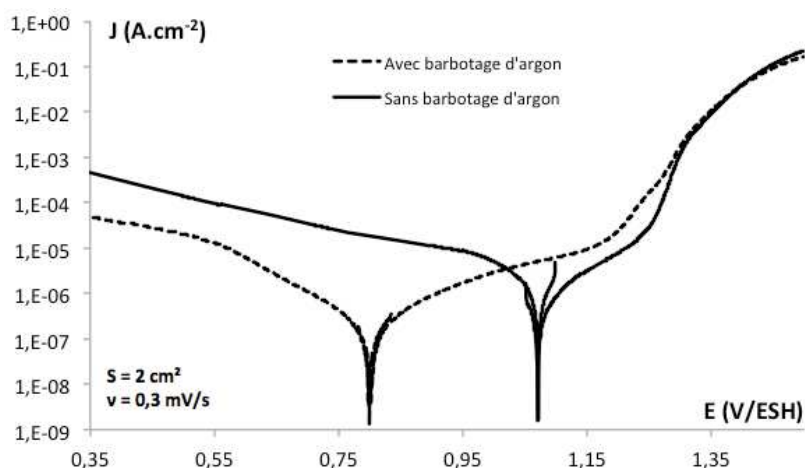


Figure 2.7 : Influence d'un barbotage d'argon en solution sur les courbes de polarisation de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C

En l'absence d'un barbotage d'argon, la courbe I-E est modifiée. La partie cathodique ne présente plus qu'un unique domaine où la variation de l'intensité est linéaire avec le potentiel en coordonnée semi-logarithmique. La partie anodique indique que HNO_2 semble avoir un impact sur le domaine passif. Cependant, les deux courbes I-E se rejoignent dans le domaine transpassif à partir d'un potentiel de 1,3 V/ESH, ce qui signifie que le barbotage de gaz inerte n'a pas d'effet dans ce domaine. Les modifications observées proviennent probablement de l'accumulation d'acide nitreux en solution et provoquent une modification du mécanisme de corrosion puisqu'un seul des deux mécanismes de réduction d' HNO_3 s'effectue et semble être celui de Schmid (par analogie des pentes observées sur la Figure 2.5 et la littérature [2.2, 2.13]). Néanmoins, la différence sur le domaine passif sur la branche anodique reste inexpiquée.

Le potentiel de corrosion augmente en l'absence de barbotage d'argon passant de $0,80 \pm 0,02$ à $1,08 \pm 0,02$ V/ESH, l'acier se rapproche alors de son domaine transpassif. Des suivis de potentiel réalisés par Laurent [2.29] (présentés en Annexe 2.4) dans des conditions similaires à 100°C corroborent ces observations expérimentales. L'accumulation d' HNO_2 et de NO_x dans le milieu va diminuer le potentiel redox de la solution (E^0) conformément à la loi de Nernst (équation (1.6)) mais augmenter le potentiel de corrosion (E_{corr}) car ces espèces interviennent dans le processus autocatalytique du mécanisme de réduction.

Les vitesses de corrosion instantanées augmentent de $4,6 \pm 0,5$ μm à $91,5 \pm 9,2$ μm lorsque l'acide nitreux s'accumule en solution. Cet effet vient probablement du fait que l'acide nitreux participe aux mécanismes de Schmid et accélère le phénomène autocatalytique.

Finalement, l'absence d'un bullage de gaz inerte en solution modifie la courbe I-E : les potentiels et vitesses de corrosion instantanées augmentent. Le mécanisme de corrosion semble également modifié puisqu'il n'y a plus qu'un seul mécanisme de réduction de l'acide nitrique qui se produit. L'accumulation d' HNO_2 et de NO_x peut présenter un effet important sur l'étude des ions oxydants (stabiliser un degré d'oxydation inférieur et ainsi diminuer la corrosivité du milieu). Par conséquent :

- pour les essais réalisés en inactif le barbotage d'argon est effectué dans la solution et maintenu en phase gazeuse durant l'expérience
- pour les essais réalisés en actif, le barbotage n'étant pas réalisé pendant l'expérience, un contrôle régulier du degré d'oxydation du plutonium est effectué par spectroscopie UV-visible pour s'assurer que l'espèce oxydante n'est pas réduite.

Conclusion

Cette étude préliminaire permet de mieux comprendre l'influence des conditions expérimentales sur la cinétique électrochimique de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L. Ainsi, des courbes I-E reproductibles entre le montage actif (Marcoule) et le montage inactif (Saclay) ont été obtenues sur acier 304L (brut) en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C sans le barbotage de gaz inerte durant l'expérience et sont présentées ultérieurement (Figure 2.23).

2.3.2. En présence de Ce(IV)

2.3.2.1. Stabilité du Ce(IV) en milieu acide nitrique

Comme indiqué dans le chapitre 1, le Ce(IV) n'est pas stable thermodynamiquement dans une solution d'acide nitrique. Il est donc nécessaire de déterminer la cinétique de réduction du Ce(IV) en milieu acide nitrique pour entreprendre des essais de corrosion (électrochimique ou gravimétrique) sur des temps longs. Une étude préliminaire indique que les cinétiques de réduction sont lentes à 25°C dans des solutions d'acide nitrique de concentration comprise entre 1 et 9 mol/L [2.18]. Cependant, les cinétiques sont accélérées avec la température (les températures des essais sont comprises entre 25 et 90°C). De plus, la réduction du Ce(IV) pourrait être catalysée par la production d'espèces azotées (NO_x et HNO_2).

La Figure 2.8 montre l'évolution de la concentration en Ce(IV) au cours du temps pour les différentes conditions d'essais choisies.

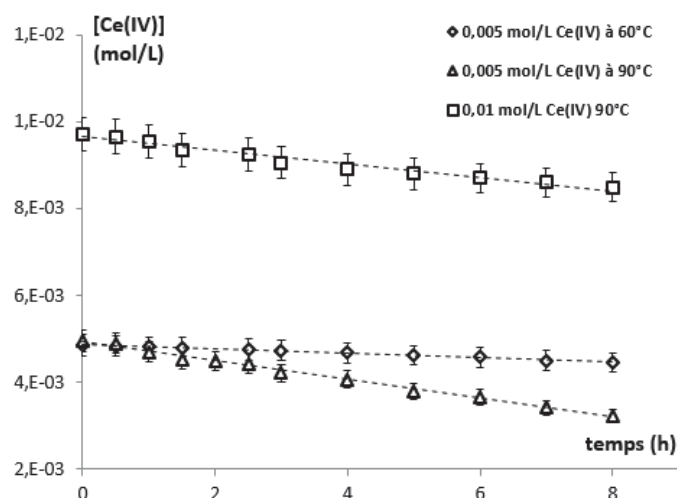


Figure 2.8 : Evolution de la concentration en Ce(IV) avec la température au cours du temps

Cette figure montre que pour toutes les conditions choisies la concentration de Ce(IV) diminue au cours du temps. Des lois empiriques peuvent être déterminées :

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L Ce(IV) à } 60^\circ\text{C} \quad [\text{Ce(IV)}] = 4,9 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-5}t \quad (2.11)$$

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L Ce(IV) à } 90^\circ\text{C} \quad [\text{Ce(IV)}] = 4,9 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-4}t \quad (2.12)$$

$$10^{-2} \text{ mol/L Ce(IV) à } 90^\circ\text{C} \quad [\text{Ce(IV)}] = 9,7 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-4}t \quad (2.13)$$

Les lois empiriques des solutions de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} mol/L ont les mêmes pentes. Au contraire, l'influence de la température semble importante puisque le passage de 60 à 90°C

multiplie la pente de la loi empirique par 2,5 pour une concentration en Ce(IV) de 5.10^{-3} mol/L en milieu acide nitrique 4 mol/L. En considérant la réaction (2.14) il est possible de déterminer la vitesse de la réaction (2.15)



$$v_r = k_1[\text{Ce}^{4+}]^p[\text{HNO}_2]^q \quad (2.15)$$

Avec v_r la vitesse de la réaction ($\text{mol}^2.\text{L}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et k_1 la constante de vitesse de la réaction.

Comme la concentration en Ce(IV) n'a pas d'effet sur la cinétique de réduction, le paramètre p est nul. L'ordre de la réaction ne peut pas être déterminé précisément avec les mesures effectuées puisque la variation de la concentration en HNO_2 ($7,3.10^{-5}$ à $9,9.10^{-5}$ mol/L) n'est pas suffisante pour avoir un effet sur la vitesse de la réaction, en conséquence il sera pris égal à 1 ($q = 1$). Dans ces conditions, la constante de vitesse de la réaction peut être calculée et vaut $0,70 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 60°C et $2,74 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 90°C . En appliquant la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation est estimée à 46 kJ.mol^{-1} . Cette valeur est dans l'ordre de grandeur de celles représentatives des énergies d'activation des réactions chimiques ($50\text{-}100 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Il est intéressant de constater qu'en effectuant le calcul avec l'hypothèse d'une réaction d'ordre 0 ou 2 ($q = 0$ ou $q = 2$) l'énergie d'activation serait respectivement de 46 et 48 kJ.mol^{-1} , ainsi l'ordre de la réaction n'a pas d'effet sur l'énergie d'activation.

La Figure 2.9 montre l'influence de la réduction du Ce(IV) sur le potentiel redox en fonction de la température et de la concentration initiale en Ce(IV) dans les trois conditions d'essai choisies.

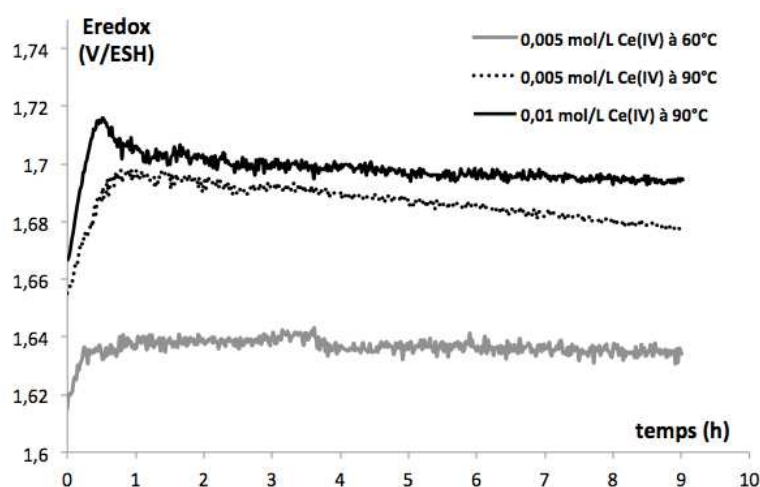


Figure 2.9 : Influence de la réduction du Ce(IV) sur le potentiel redox en fonction de la température et de la concentration initiale en Ce(IV)

Pour les 3 conditions d'essais, le potentiel redox augmente durant les premières minutes. Puis, il diminue au cours du temps pour les systèmes à 90°C et reste constant à 60°C . L'augmentation du potentiel redox dans les premiers instants résulte de la variation de la température selon la loi de Nernst (le système de régulation de température passe de 25°C à 60 ou 90°C par réponse oscillatoire amortie). Ainsi, les diminutions observées pour les deux systèmes à 90°C à partir d'une heure d'expérience correspondent à la diminution de la concentration en Ce(IV). Il semblerait que la variation de la concentration en Ce(IV) pour le système à 60°C ne soit pas suffisante pour avoir un effet significatif sur le potentiel redox.

L'augmentation de la température a un effet plus important sur la diminution du potentiel redox que la concentration initiale en Ce(IV) comme l'évolution constatée sur la Figure 2.8. Finalement, la

diminution de la concentration en Ce(IV) est concomitante avec la variation du potentiel de la solution.

Enfin, la Figure 2.10 montre l'influence de la réduction du Ce(IV) en milieu acide nitrique 4 mol/L sur le potentiel de corrosion de l'acier 304L en fonction de la température et de la concentration initiale en Ce(IV).

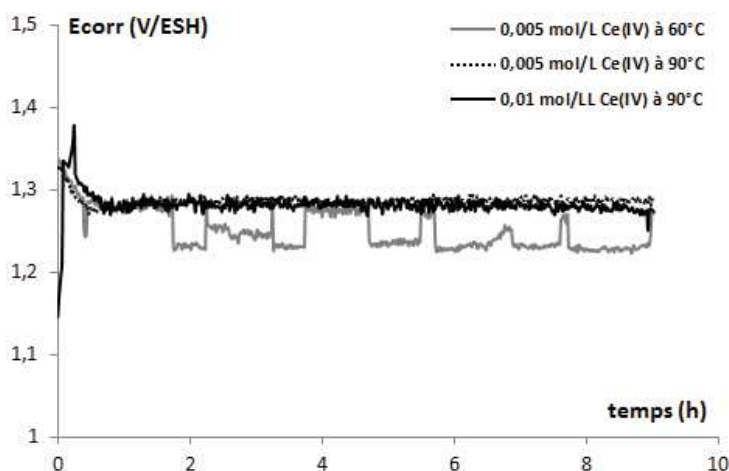


Figure 2.10 : Influence de la réduction du Ce(IV) sur le potentiel de corrosion de l'acier 304L en fonction de la température et de la concentration initiale en Ce(IV) en milieu HNO_3 4 mol/L

Dans toutes les conditions d'essais choisies, le potentiel de corrosion subit des variations importantes durant les premières minutes avant de se stabiliser. De plus, pour le système à 60°C un signal en créneau est constaté au cours du temps (artefact de mesure). Les variations observées pendant les premiers instants correspondent au temps pour que le système métal/solution soit à l'équilibre. Dans tous les cas, ces essais montrent que le potentiel de corrosion est peu sensible aux variations de la concentration en Ce(IV) enregistrées au cours des expériences puisque ce potentiel se situe dans le domaine transpassif de l'acier.

En conclusion, les variations de la concentration en Ce(IV) et du potentiel redox doivent être minimisées pour conserver les mêmes conditions tout au long des essais. Ainsi, une durée « d'utilisation » des solutions de Ce(IV) en milieu acide nitrique doit être déterminée et est conditionnée en prenant une variation maximale de 10 % (hypothèse imposée durant ces travaux). Dans ces conditions, le système le plus pénalisant est celui à $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Ce(IV) à 90°C et fixe la durée d'utilisation maximale à 2 heures avant renouvellement de la solution. Les paramètres expérimentaux dans les expériences électrochimiques (vitesse de balayage) et les périodes dans les essais gravimétriques sont donc imposés par cette durée d'utilisation maximale.

2.3.2.2. Comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu HNO_3 4 mol/L à 70°C en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

La Figure 2.11 montre la courbe I-E de l'acier 304L en acide nitrique 4 mol/L à 70°C seul ou avec $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Ce(IV).

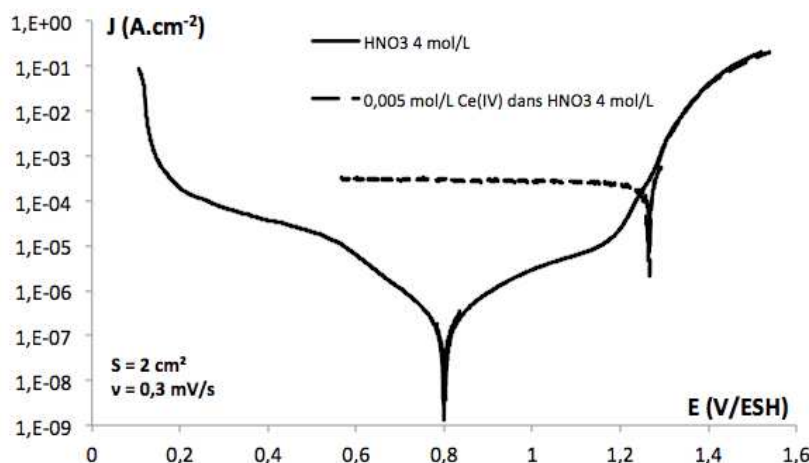


Figure 2.11 : Courbe I-E de l'acier 304L en milieu HNO_3 à 70°C en présence ou non de 5.10^{-3} mol/L de Ce(IV)

La branche cathodique (comprise entre 1,30 et 0,60 V/ESH) obtenue en présence de Ce(IV) montre un unique domaine où la densité de courant est constante quel que soit le potentiel appliqué. Cette évolution indique que le mécanisme de réduction du Ce(IV) est limité par la diffusion (c'est-à-dire par l'apport de matière). Le domaine transpassif de l'acier est identique pour les deux polarisations entre 1,30 et 1,55 V/ESH, ce qui signifie que les cinétiques ne sont pas modifiées par l'ajout de Ce(IV) dans ce domaine.

Le potentiel de corrosion est mesuré à $1,30 \pm 0,01$ V/ESH, l'acier 304L se situe donc dans son domaine transpassif. En conséquence, la vitesse de corrosion instantanée augmente de manière importante et est estimée à 2287 ± 228 $\mu\text{m}/\text{an}$.

Finalement, l'ajout de Ce(IV) modifie le mécanisme de corrosion. Le mécanisme de réduction est contrôlé par la diffusion de l'espèce oxydante, le potentiel de corrosion se déplace dans le domaine transpassif de l'acier et les vitesses de corrosion instantanées augmentent fortement.

2.3.2.3. Impact des produits de corrosion

Les produits de corrosion sont naturellement générés en solution. Ils proviennent soit de la réaction d'oxydation du matériau (Fe(III), Cr(III) et Ni(II)), soit de la réaction de réduction du milieu (HNO_2). Dans un milieu acide nitrique non renouvelé, leur accumulation irréversible peut conduire à une modification du mécanisme de corrosion avec augmentation de la vitesse de corrosion. Il est alors important de connaître leurs impacts sur le comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique en présence d'ions oxydants (ici le Ce(IV)) et de déterminer le cas échéant les quantités « seuil ».

A notre connaissance, aucune étude n'existe sur l'influence des produits de corrosion sur le comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique en présence d'un ion oxydant. C'est pourquoi cette partie propose d'étudier l'influence du Fe(III), Cr(III), Ni(II) et HNO_2 sur le comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique et en présence de Ce(IV) via :

- une étude électrochimique sur électrode inerte pour déterminer l'influence des produits de corrosion sur la réduction du Ce(IV) et,
- une étude électrochimique sur acier 304L pour déterminer l'impact des produits de corrosion sur le mécanisme de corrosion

Dans un premier temps, le dosage du Fe, Cr, Ni par ICP-MS et de HNO_2 par la méthode de Griess [2.14] sont réalisés sur les solutions qui proviennent des essais d'immersion (présentés dans la partie 2.3.2.4) pour déterminer les concentrations des produits de corrosion dans ces expériences. Pour un échantillon d'acier 304L ayant une surface exposée de $13,5 \text{ cm}^2$ dans une solution d'acide

nitrique 4 mol/L à 90°C en présence de Ce(IV) 10^{-2} mol/L pendant 2 heures (condition enveloppe), les mesures déterminent une concentration de :

- $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L de Cr(III),
- $7,9 \cdot 10^{-5}$ mol/L de Fe(III)
- $1,1 \cdot 10^{-5}$ mol/L de Ni(II)
- 10^{-5} mol/L d' HNO_2 .

Ces concentrations sont appelées « condition d'immersion » dans la suite de ce chapitre. Il apparaît que les valeurs déterminées par les mesures ICP-AES correspondent aux proportions massiques contenues dans l'acier : 71,8 %m de fer, 18,2 %m de chrome et 10 %m de nickel (Annexe 2.1) ce qui indique une certaine fiabilité des mesures.

2.3.2.3.1. Influence des produits de corrosion (Fe(III), Cr(III), Ni(II) et HNO_2) sur la réduction du Ce(IV) en milieu HNO_3 sur électrode inerte

Dans un premier temps, les courbes I-E sont réalisées sur une électrode en carbone vitreux (seul matériau d'électrode qui ne forme pas d'oxydes à sa surface en présence de Ce(IV) Annexe 1.4) afin de déterminer l'influence de l'ajout individuel de chacun des produits de corrosion⁴ sur la réduction du Ce(IV).

2.3.2.3.1.1. Courbe I-E de référence : Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C

La Figure 2.12 montre la courbe I-E réalisée par voltamétrie linéaire dans l'acide nitrique 4 mol/L à 70°C avec ou sans $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Ce(IV) à une électrode en carbone vitreux.

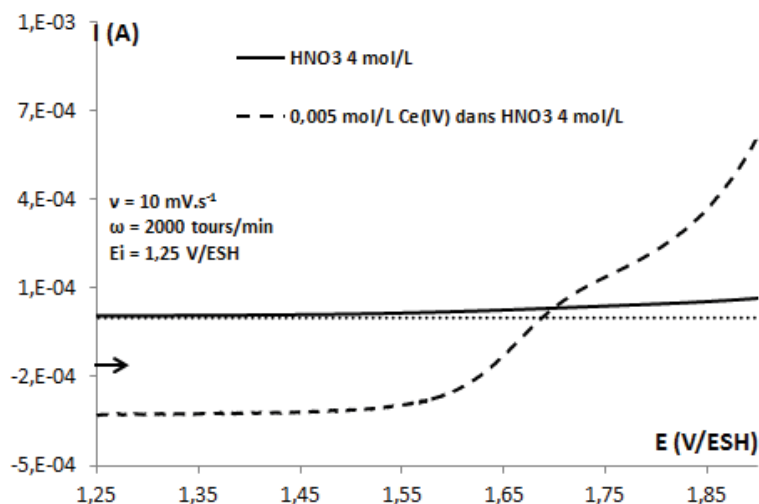


Figure 2.12 : Courbes I-E réalisées par voltamétrie sur électrode tournante en milieu HNO_3 4 mol/L (trait plein) et dans HNO_3 4 mol/L en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L à 70°C à une électrode en carbone vitreux

Il apparaît que l'intensité enregistrée en milieu acide nitrique seul est négligeable par rapport à celle obtenue en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Cette polarisation met en évidence la réduction du Ce(IV) avec une intensité limite ($I_{\text{L}}(\text{Ce(IV)})$) déterminée à $(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ A et une oxydation du

⁴ *Le Ni(II), Fe(III), Cr(III) sont ajoutés sous forme solide de sel de nitrate et HNO_2 sous forme de NaNO_2

Ce(III) d'une intensité limite ($I_{L,Ce(III)}$) estimée à $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ A. Cette réaction du couple Ce(IV)/Ce(III) apparaît à un potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) de $1,66 \pm 0,01$ V/ESH.

L'oxydation résiduelle du Ce(III) provient de la polarisation réalisée dans le sens de l'oxydation qui permet d'éviter une détérioration de l'électrode en carbone vitreux. Ainsi, il y a une réduction du Ce(IV) en Ce(III) dans la couche de diffusion durant le balayage de potentiel allant de 1,25 à 1,65 V/ESH.

2.3.2.3.1.2. Ajout individuel des produits de corrosion

Dans les conditions d'immersion l'ajout individuel des produits de corrosion ne modifie pas la courbe I-E présentée sur la Figure 2.12.

Ainsi, des ajouts individuels de produits de corrosion ont été réalisés à des concentrations allant jusqu'à 10^{-1} mol/L afin d'exalter leurs effets sur la réduction du Ce(IV) (conditions non représentatives dans le cadre du procédé). La Figure 2.13 montre l'influence des produits de corrosion sur la réduction du Ce(IV) en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C à une électrode en carbone vitreux.

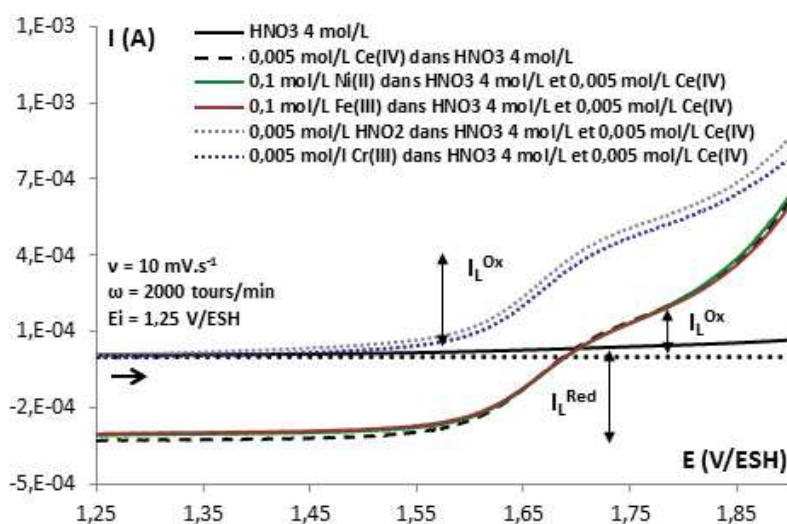


Figure 2.13 : Influence des ajouts de Fe(III), Ni(II), Cr(III) et HNO₂ sur la réduction du Ce(IV) en milieu HNO₃ 4 mol/L à 70°C à une électrode en carbone vitreux en comparaison des courbes I-E réalisées sur HNO₃ 4 mol/L (trait noir plein) et HNO₃ 4 mol/L en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L (tirets noir)

Les courbes I-E réalisées dans des solutions contenant du Fe(III) ou du Ni(II) (10^{-1} mol/L) sont similaires à celle obtenue dans l'acide nitrique 4 mol/L en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L Ce(IV) à 70°C. Au contraire, celles obtenues lors d'ajout d'HNO₂ $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L ou de Cr(III) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L ne présentent plus de vague de réduction mais une unique vague d'oxydation. La réponse électrochimique est donc modifiée pour ces deux ajouts. L'intensité limite des oxydations ($I_{L, Ox}$) et de la réduction ($I_{L, Red}$) ainsi que le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) ont été obtenus après exploitation de chaque courbe I-E et sont reportés dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 : L'intensité limite des oxydations et de la réduction, présentées sur la Figure 2.13, ainsi que le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) obtenus après exploitation⁵ des polarisations

Conditions (dans HNO_3 4 mol/L à 70°C)	Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L				
	Sans ajout	+ Ni(II) 10^{-1} mol/L	+ Fe(III) 10^{-1} mol/L	+ HNO_2 5.10^{-3} mol/L	+ Cr(III) 5.10^{-3} mol/L
I_L^{Red} (10^{-4} A)	$3,2 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,3$	0	0
I_L^{Ox} (10^{-4} A)	$1,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,3$
$E_{1/2}$ ($\pm 0,01$ V/ESH)	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66

Le tableau de données confirme les observations réalisées sur les courbes I-E. D'une part, les paramètres pertinents (I_L^{Red} , I_L^{Ox} et $E_{1/2}$) sont identiques pour les courbes I-E obtenues dans des solutions d'acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 70°C et celles avec des ajouts de Fe(III) et de Ni(II). D'autre part, I_L^{Red} est nulle pour les milieux contenant 5.10^{-3} mol/L d' HNO_2 et de Cr(III) et I_L^{Ox} semble correspondre à l'intensité globale provenant de l'oxydation et de la réduction ($I_L^{\text{Totale}} = I_L^{\text{Ox}} + I_L^{\text{Red}}$) enregistrées sur la courbe I-E du Ce(IV).

Si les effets du fer, nickel et de l'acide nitreux étaient attendus au vu de la littérature disponible [2.4], l'influence du Cr(III) est surprenante (non décrite dans la littérature) et nécessite des analyses supplémentaires en solution afin de comprendre son impact et le(s) phénomène(s) impliqué(s). Ainsi, la spéciation du cérium et du chrome dans la solution d'acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV) et de Cr(III) 5.10^{-3} mol/L est étudiée. D'une part, le dosage potentiométrique du Ce(IV) indique que le Ce(IV) n'est pas réduit en Ce(III) dans la solution puisque les quantités dosées sont identiques avant et après ajout du Cr(III). D'autre part, la Figure 2.14 montre le spectre réalisé par spectroscopie UV-visible sur la solution d'acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L et de 5.10^{-3} mol/L de Cr(III) à 25°C.

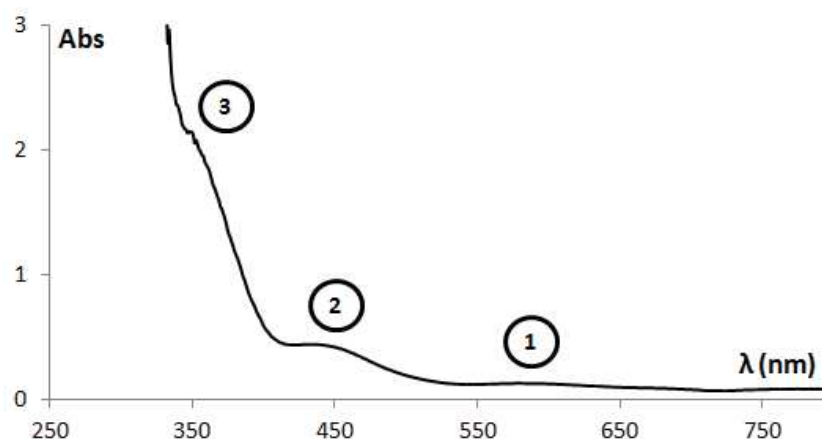


Figure 2.14 : Spectre réalisé par spectroscopie UV-visible sur la solution d'acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L et de 5.10^{-3} mol/L de Cr(III) à 25°C

Il apparaît qualitativement (la contribution de l'acide nitrique n'est pas retranchée) trois pics d'absorption sur la courbe $\text{Abs} = f(\lambda)$. Deux d'entre eux sont connus : le pic d'absorption à 620 nm

⁵ Exploitations réalisées conformément à l'Annexe 1.6

(Pic 1) correspond au Cr(III) et celui à 450 nm (Pic 2) au Cr(VI) [2.16]. Le pic d'absorption à 380 nm (Pic 3) est inconnu et ne correspond pas au Ce(IV) ni à l'acide nitrique (dans les deux cas, le pic d'absorption se situe autour de 325 nm). L'expérience étant reproductible, il ne s'agit pas non plus d'un artefact de mesure.

Finalement, il existe trois différentes formes chimiques détectables par UV-visible : Cr(III), Cr(VI) et une espèce non répertoriée. Une étude récente indique la possible présence d'un complexe Cr(VI)-Ce(IV) à cette longueur d'onde en solution acide nitrique [2.16]. Cependant, cette hypothèse est incompatible avec la polarisation réalisée à une électrode en carbone vitreux (Figure 2.13) qui met en évidence une réaction d'oxydation (le Ce(IV) et Cr(VI) sont déjà à leur degré d'oxydation le plus élevé en milieu acide nitrique). Ainsi, des mesures électrochimiques complémentaires sont réalisées dans des solutions d'acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 70°C avec 5.10^{-3} mol/L en Cr(VI) ou en Cr(III) afin de mettre en évidence la forme chimique du chrome qui impacte la réduction du Ce(IV) en milieu acide nitrique 4 mol/L.

2.3.2.3.1.3. Réduction du Ce(IV) dans l'acide nitrique 4 mol/L à 70°C en présence de Cr(III) ou Cr(VI)

La Figure 2.15 permet de comparer l'influence du Cr(III) et du Cr(VI) sur la réduction du Ce(IV) en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C à une électrode en carbone vitreux.

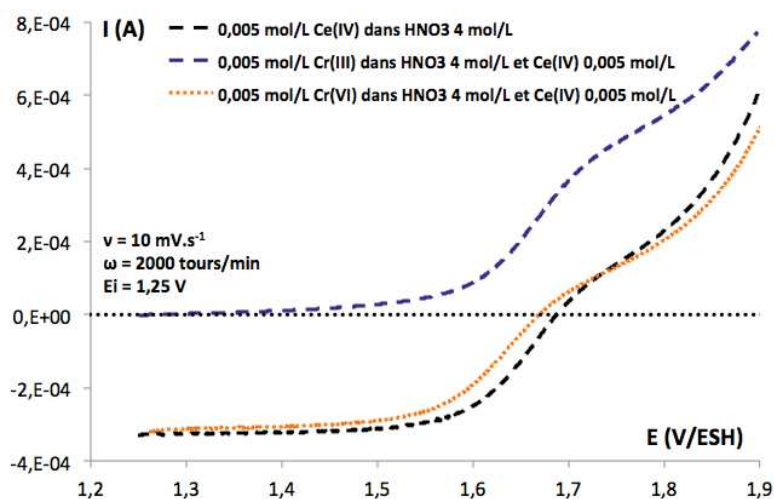


Figure 2.15 : Influence de l'ajout de Cr(III) ou de Cr(VI) sur la réduction du Ce(IV) en milieu HNO_3 4 mol/L à 70°C à une électrode en carbone vitreux

Cette figure montre que le Cr(VI) ne semble pas modifier la courbe I-E de la solution d'acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 70°C contrairement à l'ajout de Cr(III), ce qui laisse penser à la réduction totale des ions Ce(IV) en solution (seule une oxydation apparaît qui pourrait être liée au Ce(III)). Néanmoins, dans les deux cas la concentration en Ce(IV) n'est pas modifiée lors de l'ajout (dosage avant et après ajout). Les intensités limites des réactions d'oxydation et de réduction ainsi que le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) obtenus pour les trois courbes I-E après exploitation des polarisations sont reportés dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Intensité limite de l'oxydation et de la réduction ainsi que le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) obtenus après exploitation⁶ des polarisations de la Figure 2.15

Conditions (dans HNO_3 4 mol/L à 70°C)	Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L		
	Sans ajout	+ Cr(III) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L	+ Cr(VI) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L
I_L^{Red} (10^{-4} A)	$3,2 \pm 0,3$	0	$3,2 \pm 0,3$
I_L^{Ox} (10^{-4} A)	$1,0 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,2$
$E_{1/2}$ ($\pm 0,01$ V/ESH)	1,66	1,66	1,65

Le tableau de données confirme les observations réalisées sur les courbes I-E. Il apparaît que I_L^{Red} , I_L^{Ox} et $E_{1/2}$ sont proches pour la courbe I-E obtenue dans la solution d'acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L à 70°C et celle avec $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Cr(VI), contrairement à celle réalisée avec $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Cr(III). Dans tous les cas, le courant total ($I_L^{\text{Ox}} + I_L^{\text{Red}}$) est identique.

Finalement, la courbe I-E modifiée en présence de Cr(III) couplée à la concentration en Ce(IV) qui n'évolue pas lors de l'ajout semble indiquer que le complexe formé est du type Cr(III)-Ce(IV). Ce complexe se comporte de manière singulière :

- d'une part, il inhibe la réaction de réduction du Ce(IV) puisque seule une oxydation apparaît sur la courbe I-E
- d'autre part, le potentiel d'oxydation est de $1,65 \pm 0,01$ V/ESH (potentiel standard du couple Cr(VI)/Cr(III) est de 1,36 V/ESH dans l'eau à 25°C [1.47]) et semble correspondre à la réaction d'un couple du type Cr(III)-Ce(IV)/Cr(VI).

2.3.2.3.2. Influence des produits de corrosion sur acier 304L

Le paragraphe précédent a montré que le Fe(III) et le Ni(II) n'ont pas d'effet sur la réduction du Ce(IV) contrairement au Cr(III) et à HNO_2 dans une solution d'acide nitrique 4 mol/L à 70°C en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Ces tendances observées à une électrode inerte en carbone vitreux doivent maintenant être quantifiées sur le comportement en corrosion de l'acier 304L (où le Ce(IV) contrôle le mécanisme de réduction). Les polarisations de l'acier 304L en milieu acide nitrique à 70°C en présence ou non de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L ont été décrites sur les Figure 2.5 et 2.8 et vont servir de référence dans la suite du texte.

2.3.2.3.2.1. Impact sur le mécanisme de réduction

Dans les conditions d'immersion l'ajout individuel des produits de corrosion ne modifie par la courbe I-E présentée sur la Figure 2.8 et le Ce(IV) contrôle toujours le mécanisme de réduction.

⁶ Exploitations réalisées conformément à l'Annexe 1.6

La Figure 2.16 montre l'influence des produits de corrosion sur la réduction du Ce(IV) en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C sur acier 304L dans les conditions de concentration en produits de corrosion maximisées du paragraphe précédent.

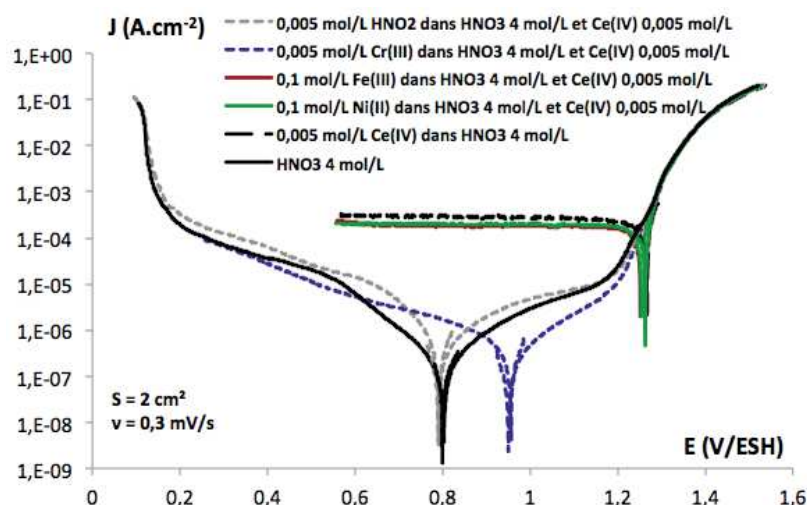


Figure 2.16 : L'influence des produits de corrosion sur la réduction du Ce(IV) en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C sur acier 304L dans les conditions de concentration en produits de corrosion maximisées

Le comportement en corrosion de l'acier 304L dans des solutions contenant du Fe(III) ou du Ni(II) est similaire à celui du système de référence en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. L'ajout de Cr(III) modifie l'allure de la branche cathodique et anodique et ne ressemble à aucun des systèmes de référence (acide nitrique 4 mol/L seul ou acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L à 70°C). Enfin, l'ajout d'HNO₂ modifie également la réponse électrochimique qui se rapproche de la courbe I-E obtenue dans l'acide nitrique 4 mol/L seul avec des intensités légèrement plus élevées pour la branche cathodique et le domaine passif. De plus, pour toutes les courbes I-E, il apparaît que les domaines transpassifs de l'acier 304L compris entre 1,3 et 1,6 V/ESH sont identiques, ce qui signifie que les différents ajouts de produits de corrosion n'ont pas d'effet dans cette gamme de potentiel.

La similarité des courbes I-E réalisées en présence de Fe(III) et Ni(II) avec celle du système de référence en présence de Ce(IV) semble indiquer que l'espèce qui contrôle la réduction est le Ce(IV). A contrario, la branche cathodique est différente pour l'ajout d'HNO₂, ce qui indique qu'HNO₃ contrôle le mécanisme de réduction. En effet, HNO₂ réduit le Ce(IV) en Ce(III) et l'espèce oxydante du milieu devient l'acide nitrique, ainsi le mécanisme de réduction est celui d'HNO₃. Enfin la polarisation réalisée en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Cr(III) semble indiquer que le complexe Cr(III)-Ce(IV) formé en solution a un rôle sur le mécanisme de réduction du Ce(IV) sur acier 304L. Ainsi, l'espèce qui contrôle le mécanisme de réduction semble être HNO₃. L'exploitation de ces courbes I-E permet de déterminer les potentiels et vitesses de corrosion instantanées reportés dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Potentiels et vitesses de corrosion instantanées de l'acier 304L mesurés pour l'ajout des différents produits de corrosion en milieu acide nitrique 4 mol/L en présence ou non de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L à 70°C

Conditions et ajouts	Milieu HNO ₃ 4 mol/L à 70°C					
	Sans ajout	Avec Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L				
		Sans ajout	+ Ni(II) 10^{-1} mol/L	+ Fe(III) 10^{-1} mol/L	+ Cr(III) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L	+ HNO ₂ $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L
V_{corr,i} (µm/an)	4,6 ± 0,5	2287 ± 228	2974 ± 300	2287 ± 228	11,5 ± 1,5	68,9 ± 7,0
E_{corr} (± 0,01 V/ESH)	0,80	1,30	1,30	1,30	0,97	0,80

Les valeurs d'E_{corr} et V_{corr,i} déterminées pour un ajout de Fe(III) sont identiques à celles du système de référence en présence de Ce(IV) et permettent d'affirmer que le fer n'a pas d'impact sur le mécanisme de corrosion. Il en est de même pour l'ajout de Ni(II), malgré la valeur de la vitesse de corrosion instantanée qui est plus élevée que celle reportée pour le système de référence en présence de Ce(IV) (artefact qui provient de l'exploitation des courbes I-E et de l'intensité corrigée (I*) Annexe 2.2).

Les potentiels de corrosion lors de l'ajout d'HNO₂ et du système de référence HNO₃ 4 mol/L sont identiques mais la vitesse de corrosion instantanée est plus importante lors de l'ajout d'HNO₂ que celle de l'acide nitrique 4 mol/L. Dans les deux cas HNO₃ contrôle le mécanisme de réduction mais l'augmentation des intensités sur la branche cathodique provient d'HNO₂ qui accélère le phénomène autocatalytique. Par ailleurs, les deux courbes de la partie cathodique se rejoignent lorsque la réduction est celle du proton entre 0,2 et 0,1 V/ESH.

Enfin, le potentiel de corrosion a une valeur intermédiaire par rapport aux deux systèmes de référence lors de l'ajout de Cr(III). Néanmoins, la vitesse de corrosion instantanée reste proche de celle de l'acide nitrique 4 mol/L à 70°C. Ces résultats semblent montrer le rôle inhibiteur du Cr(III) sur la réduction du Ce(IV) qui ne contrôle plus le mécanisme de réduction sur l'acier 304L dans ces conditions. Dans le prochain paragraphe, l'effet singulier du Cr(III) sur la réduction du Ce(IV) en milieu acide nitrique 4 mol/L est étudié afin de donner une possible explication à ce phénomène.

2.3.2.3.2.2. Cas particulier du Cr(III)

Afin de déterminer le ratio [Ce(IV)]/[Cr(III)] nécessaire pour obtenir ces effets bénéfiques sur le mécanisme de corrosion, des courbes I-E sont réalisées sur acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L avec des concentrations croissantes en Cr(III) comprises entre $5 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L (Figure 2.17).

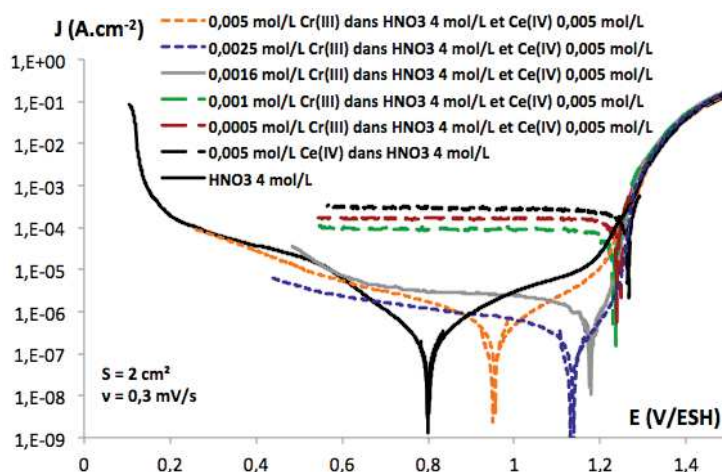


Figure 2.17: Evolution des courbes I-E réalisées sur acier 304L en milieu HNO₃ 4 mol/L à 70°C en présence de Ce(IV) 5.10⁻³ mol/L avec des concentrations croissantes en Cr(III) comprises entre 5.10⁻⁴ et 5.10⁻³ mol/L

L'ajout d'une concentration en chrome croissante dans la solution a un effet sur les courbes I-E, notamment sur la branche cathodique puisque toutes les courbes se rejoignent dans le domaine transpassif du matériau. Ainsi, le Cr(III) a un effet sur le mécanisme de réduction mais n'impacte pas le domaine transpassif de l'acier 304L. Il apparaît deux gammes de concentration en Cr(III) distinctes :

- Pour des ajouts inférieurs ou égaux à 10⁻³ mol/L de Cr(III), le comportement en corrosion de l'acier 304L est similaire au système de référence en présence de Ce(IV). En effet, le mécanisme de réduction est toujours contrôlé par le Ce(IV) même si le courant diffusionnel cathodique diminue progressivement lorsque la concentration en Cr(III) augmente.
- A partir d'une concentration en Cr(III) de 1,6.10⁻³ mol/L, le comportement en corrosion est modifié et les courbes I-E ne ressemblent à aucun des deux systèmes de référence (HNO₃ 4 mol/L avec ou sans la présence de Ce(IV)).

Le Tableau 2.8 indique les potentiels et vitesses de corrosion instantanées mesurés en fonction de la concentration en Cr(III) ajouté.

Tableau 2.8 : Potentiels et vitesses de corrosion instantanées mesurés⁷ lors d'ajouts de différentes concentrations de Cr(III)

Conditions et ajouts	Milieu HNO ₃ 4 mol/L à 70°C						
	Sans ajout	Ce(IV) 5.10 ⁻³ mol/L					
		Sans ajout	+ Cr(III) 5.10 ⁻⁴ mol/L	+ Cr(III) 10 ⁻³ mol/L	+ Cr(III) 1,6.10 ⁻⁴ mol/L	+ Cr(III) 2,5.10 ⁻⁴ mol/L	+ Cr(III) 5.10 ⁻³ mol/L
V_{corr}i (μm/an)	4,6	2287	2287	458	38,9	8,9	11,5
	± 0,5	± 228	± 228	± 46	± 3,9	± 0,9	± 1,5
E_{corr} (± 0,01 V/ESH)	0,80	1,30	1,26	1,28	1,20	1,13	0,97

⁷ Exploitations réalisées conformément à l'Annexe 2.2

Les potentiels et les vitesses de corrosion instantanées diminuent lorsque la concentration en Cr(III) augmente. Ces évolutions proviennent probablement du fait que la concentration en Ce(IV) libre diminue (le Cr(III) complexe progressivement les ions Ce(IV) qui ne s'expriment plus dans le mécanisme de corrosion). Cet effet est initialement limité par la concentration en Cr(III) mais la réaction de réduction semble être modifiée à partir de $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Cr(III) ajouté. Par conséquent, le rapport molaire $[Ce(VI)]/[Cr(III)]$ nécessaire pour obtenir un effet bénéfique du Cr(III) sur le mécanisme de corrosion de l'acier 304L est de 3 dans ces conditions.

Il apparaît également la présence d'un minimum dans l'évolution des vitesses de corrosion instantanées avec la concentration en Cr(III) pour un ajout de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Cette évolution pourrait être liée à la faible concentration de Cr(VI) présente en solution (formée lors de l'ajout du Cr(III) et mesurée à $1,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L dans ce cas) qui pourrait avoir un rôle sur la formation de la couche passive. En effet, des études menées sur d'autres aciers inoxydables (et notamment l'Uranus S1N) dans des milieux nitriques chauds en présence de Cr(VI) révèlent qu'une certaine quantité peut être bénéfique vis-à-vis des vitesses de corrosion [2.17]. Ainsi, les auteurs constatent une diminution des vitesses de corrosion pour des valeurs de $1,9 \cdot 10^{-4}$ mol/L en Cr(VI) et font l'hypothèse d'une courbe $V_{corr} = f([Cr(VI)])$ en forme de V.

Conclusion

Finalement, le Fe(III) et Ni(II) n'ont pas d'effet sur le mécanisme de corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique lorsque le mécanisme de réduction est contrôlé par le Ce(IV). L'acide nitreux peut réduire totalement l'espèce oxydante et modifier le mécanisme de réduction qui est alors contrôlé par HNO_3 . Enfin, le Cr(III) semble former un complexe avec le Ce(IV) qui semble inhiber son pouvoir oxydant, et donc la corrosion, pour une proportion Cr(III)-Ce(IV) de 1-3 dans les conditions étudiées (acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L à 70°C).

2.3.2.4. Cinétique et morphologie de corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique en présence de Ce(IV)

Les cinétiques et morphologies de corrosion sont étudiées à l'aide d'essais gravimétriques qui consistent à immerger des éprouvettes rectangulaires d'acier 304L en milieu acide nitrique seul ou en présence d'ions oxydants. Ces expériences sont usuellement réalisées sur un temps long (allant de quelques semaines à quelques mois) et sont couplées à des analyses de la solution et de la surface des échantillons effectuées périodiquement.

Les conditions retenues pour ces essais sont :

- une concentration en acide nitrique de 4 mol/L (condition d'étude)
- des températures de 90 °C (proche des conditions de dissolution) et de 60 °C pour déterminer une énergie d'activation
- des concentrations en Ce(IV) de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L (limité par la stabilité du Ce(IV) en milieu acide nitrique chaud) et 10^{-2} mol/L pour évaluer l'effet de la concentration en ions oxydants.

Dans les solutions d'acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV) le mécanisme de réduction est contrôlé par l'espèce oxydante et limité par la diffusion (c'est-à-dire par l'apport de matière). Or le Ce(IV) n'est pas stable en milieu acide nitrique et se retrouve majoritairement sous la forme réduite Ce(III) après quelques heures à des températures supérieures à 60 °C. Cette diminution de la concentration en Ce(IV) peut alors avoir un effet sur le mécanisme de corrosion, il est alors

nécessaire de limiter cette réduction. Ainsi, la solution est renouvelée entre chaque période dont la durée (2 heures) est conditionnée pour que la concentration en Ce(IV) dans la solution soit toujours supérieure à 90% de la concentration initiale (limite imposée durant cette thèse, durée des périodes déduites de l'étude présentée dans la partie 2.3.2.1).

Afin de contrôler un maximum de paramètres durant ces immersions, plusieurs analyses sont systématiquement effectuées :

- un dosage de la concentration en Ce(IV), au début et à la fin chaque période (dosage potentiométrique par le sel de Mohr)
- un dosage de la concentration en acide nitreux, au début et à la fin chaque période (méthode de Griess)
- un dosage des produits de corrosion (fer, chrome et nickel) par ICP-AES
- des suivis en continu du potentiel redox et du potentiel de corrosion

Pour l'ensemble des conditions d'essais choisies, ces analyses de contrôle permettent de s'assurer que les limites imposées ne sont pas dépassées (Annexe 2.5). De plus, des analyses complémentaires sont réalisées périodiquement pour mieux comprendre la phénoménologie de corrosion :

- des analyses MEB pour observer la surface des échantillons (non destructives)
- des analyses XPS pour suivre l'évolution de la composition de la couche d'oxydes (non destructives)
- des métallographies sur coupe à la fin des essais pour observer la structure de l'acier (destructives)

Le protocole qui permet de mesurer la perte de masse des échantillons est développé dans l'Annexe 2.3.

2.3.2.4.1. Cinétique de corrosion

La Figure 2.18 montre l'évolution des pertes de masse moyennes au cours du temps pour les trois essais d'immersion réalisés.

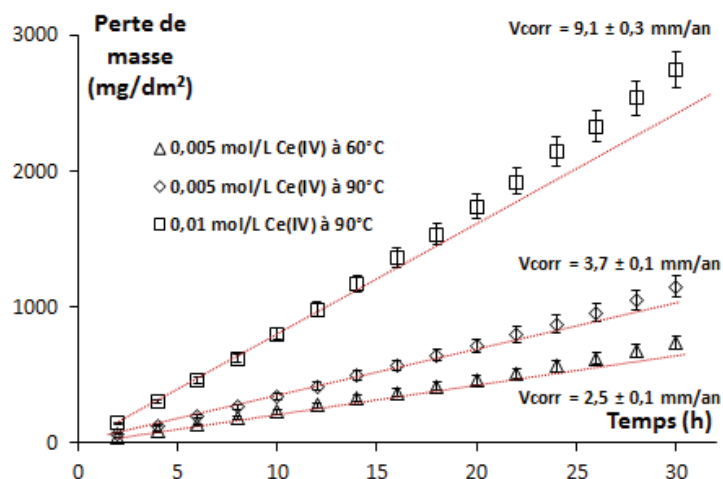


Figure 2.18 : Evolution des pertes de masse au cours du temps pour les trois essais d'immersion réalisés

Dans toutes les conditions la perte de masse augmente au cours du temps et il apparaît deux domaines distincts. Tout d'abord dans les premiers instants l'évolution de la perte de masse est linéaire avec le temps, ce qui indique une dissolution homogène du matériau. Puis toutes les courbes montrent une perte de linéarité qui pourrait correspondre à une perte de la passivité de l'acier. Le temps nécessaire pour mettre en évidence cette perte de linéarité semble être en lien

avec le pouvoir oxydant du milieu. En effet, elle intervient plus rapidement (14 heures) pour la condition la plus oxydante (10^{-2} mol/L Ce(IV) à 90 °C) contre 26 heures dans 5.10^{-3} mol/L Ce(IV) à 60 °C.

L'existence de ces deux domaines permet de déterminer deux vitesses de corrosion différentes : la première représentative de la dissolution homogène ($V_{\text{corr}(t=0)}$ calculée sur les dix premières heures) et la seconde à la fin des essais d'immersion ($V_{\text{corr}(t=30h)}$). Les valeurs des deux vitesses de corrosion déterminées pour toutes les conditions d'essais sont reportées dans le Tableau 2.9 [2.8-2.10]

Tableau 2.9 : Vitesses de corrosion mesurées expérimentalement pour les différentes conditions d'essais choisies et celles extrapolées par les lois empiriques de Sanchez

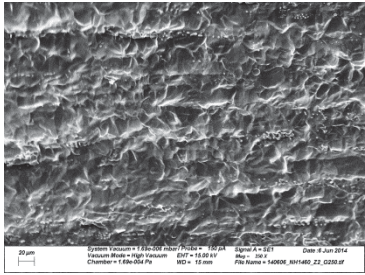
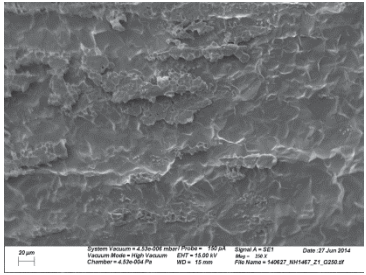
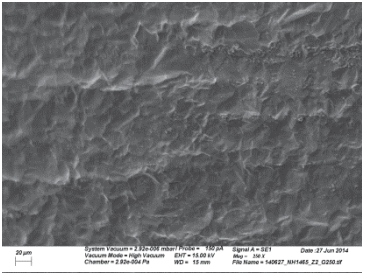
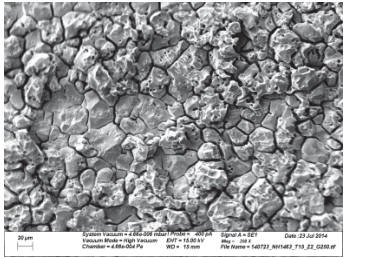
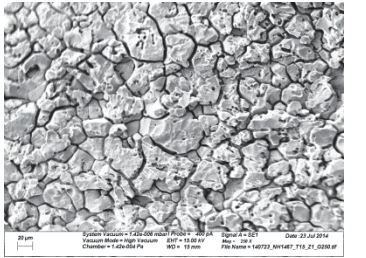
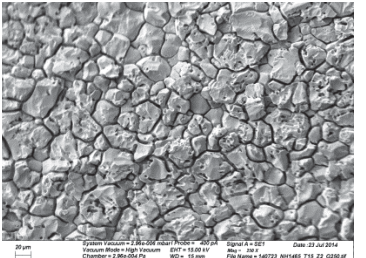
Condition d'essai	Ce(IV) 10^{-2} mol/L à 90°C	Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 90°C	Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 60°C
$V_{\text{corr}(t=0)}$ (mm/an)	$9,1 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$
$V_{\text{corr}(t=30h)}$ (mm/an)	$11,4 \pm 1,1$	$4,8 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,3$

Ce tableau indique que pour toutes les conditions expérimentales retenues, la vitesse de corrosion évolue au cours du temps. Il n'est donc pas possible de déterminer une vitesse de corrosion fiabilisée à long terme à partir de ces valeurs et de leurs évolutions. Néanmoins, il apparaît que la température semble avoir un effet moins important sur la vitesse de corrosion que la concentration en Ce(IV), ce qui concorde avec les observations de Sanchez [2.8-2.10]. Les vitesses de corrosion obtenues après 30 heures d'immersion ne peuvent pas être comparées à celles extrapolées de Sanchez après 26 heures d'immersion (dépendance au temps).

2.3.2.4.2. Morphologie de corrosion

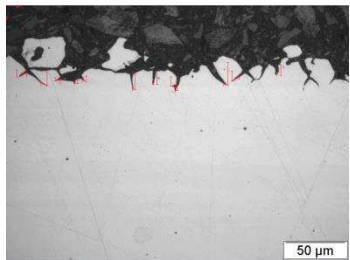
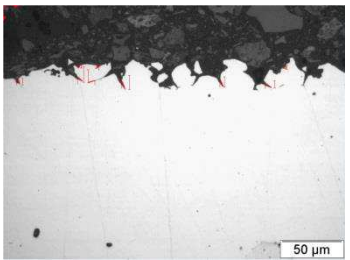
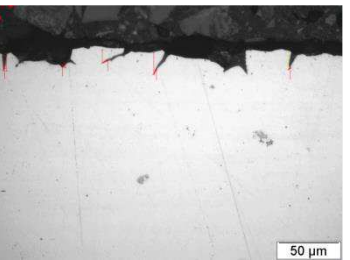
L'évolution de la surface des échantillons a été suivie périodiquement à l'aide d'observations MEB. Le Tableau 2.10 montre les observations MEB des éprouvettes d'acier 304L réalisées avant et après 30 heures d'immersion pour toutes les conditions expérimentales choisies.

Tableau 2.10 : Observations MEB des éprouvettes d'acier 304L réalisées avant et après 30 heures d'immersion

Condition	Ce(IV) 10^{-2} mol/L à 90°C	Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 90°C	Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 60°C
Etat initial			
Après 30 heures			

Les observations réalisées avant immersion sont quasiment identiques pour les 3 éprouvettes ce qui montre la reproductibilité du prétraitement effectué (Annexe 2.3). Les observations réalisées après 30 heures d'immersion (15 périodes) mettent en évidence un fort marquage des grains. Globalement la morphologie de corrosion est la même pour toutes les conditions de température et de concentration en Ce(IV). Sur l'échantillon le plus corrodé (10^{-2} mol/L à 90°C), plusieurs grains ont déjà été déchaussés, ce qui semble indiquer une transition du domaine passif au domaine transpassif de l'acier 304L (domaine généralement associée à un régime de corrosion intergranulaire). L'Annexe 2.6 présente des observations MEB réalisées à des temps intermédiaires qui permettent de mettre en évidence ce déchaussement progressif de plusieurs grains durant l'expérience. Pour confirmer ces observations, des métallographies sur coupe ont été réalisées après les 30 heures d'immersion sur un échantillon de chaque condition expérimentale retenue (Tableau 2.11).

Tableau 2.11 : Métallographies sur coupe des échantillons immergés durant 30 heures dans l'acide nitrique 4 mol/L pour différentes conditions de température et de concentration en Ce(IV)

Condition	Ce(IV) 10^{-2} mol/L à 90°C	Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 90°C	Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 60°C
Etat initial			
Profondeur des indentations	33,3 µm	18,6 µm	13,1 µm

Ces observations mettent en évidence la présence de pénétration intergranulaire. Tous les échantillons présentent des indentations après 30 heures d'immersion. Il apparaît que la profondeur des indentations augmente davantage avec la concentration en Ce(IV) que la température. La présence de ces sillons permet de confirmer la perte de passivité et le début d'un régime de corrosion intergranulaire.

Lorsque le régime de corrosion intergranulaire est transitoire (vitesses de corrosion qui évoluent avec le temps), les vitesses de corrosion à long terme ne peuvent pas être déduites des courbes $\Delta m = f(t)$. Ainsi, un modèle appelé SCIANS (Simulation de la Corrosion Intergranulaire des Aciers Non Sensibilisés) a été développé au laboratoire (LECNA) pour décrire l'évolution de la morphologie de la corrosion intergranulaire en surface et les vitesses de corrosion à long terme [2.19, 2.20, 2.21].

2.3.2.4.3. Prédiction de la vitesse de corrosion à long terme : utilisation du modèle SCIANS

Le modèle SCIANS peut s'appliquer de deux manières différentes : par une loi géométrique basée sur l'observation des indentations ou par l'utilisation d'une équation semi-empirique prédictive, ces méthodes sont décrites dans l'Annexe 2.7. Actuellement, ce modèle ne prend pas en compte l'influence de la chimie du milieu sur le matériau. Néanmoins, il est appliqué usuellement pour prédire les vitesses et morphologies de corrosion intergranulaire à long terme pour les aciers en milieu acide nitrique.

Application de l'équation analytique

La Figure 2.19 montre l'application de ces relations aux trois essais gravimétriques réalisés en milieu acide nitrique 4 mol/L pour différentes conditions de température et de concentration en Ce(IV), les points représentent les mesures gravimétriques expérimentales et les droites correspondent aux résultats de la simulation.

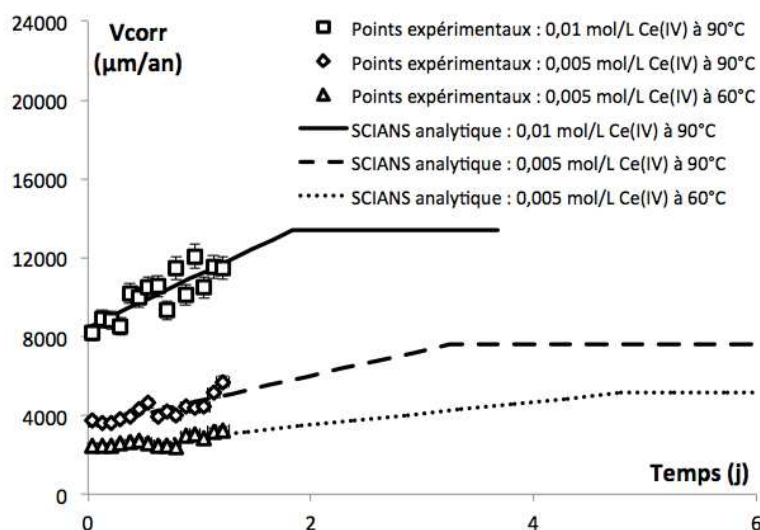


Figure 2.19 : Application de l'équation analytique du modèle SCIANS aux 3 essais gravimétriques réalisés en milieu acide nitrique 4 mol/L pour différentes conditions de température et de concentration en Ce(IV)

Ces simulations mettent en évidence que pour toutes les conditions choisies, les vitesses de corrosion se situent toujours dans le domaine transitoire. Les vitesses de corrosion en dissolution

homogène (V_s), les vitesses de corrosion à long terme (V_l) et le temps de transition (t_{CIG}) sont indiqués dans le Tableau 2.12

Application de la loi géométrique

Tout d'abord, pour vérifier que le modèle géométrique est applicable à nos essais gravimétriques, il est nécessaire de s'assurer que la première couche de grain n'est pas entièrement corrodée. Ainsi, la Figure 2.20 montre l'évolution des pertes d'épaisseur en considérant une dissolution homogène du matériau pour chacune des conditions d'essais choisies. L'épaisseur reportée est calculée en considérant une dissolution homogène du matériau et ne tient pas compte du déchaussement des grains.

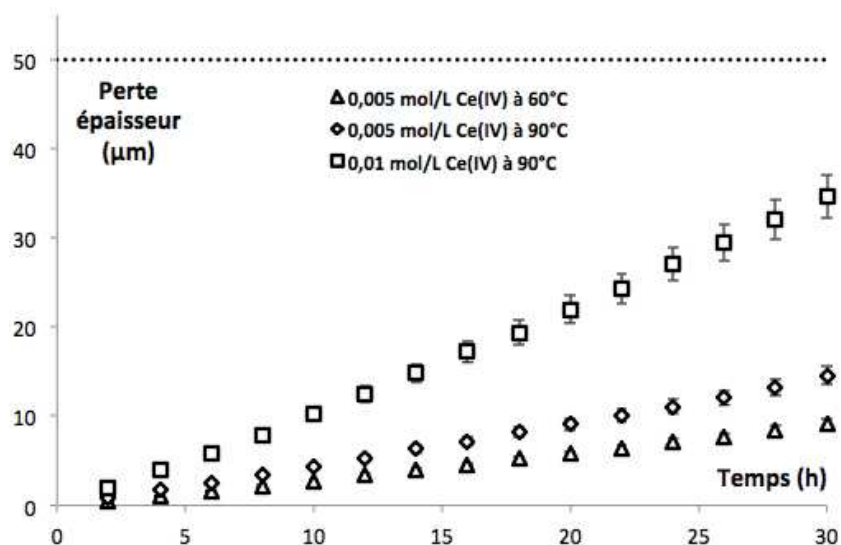


Figure 2.20 : Suivi des pertes d'épaisseurs pour chacune des conditions d'essais choisies au cours du temps

La perte d'épaisseur est proportionnelle à la perte de masse, ainsi les évolutions constatées sur cette courbe ont déjà été discutées (Figure 2.18). Il apparaît que l'épaisseur corrodée est inférieure à 50 μm pour toutes les conditions d'essais choisies. Par conséquent, la première couche de grains n'est pas entièrement déchaussée et le modèle géométrique peut être utilisé. Les vitesses de corrosions obtenues sont synthétisées dans le Tableau 2.12.

Comparaison des deux méthodes pour l'application du modèle SCIANS

Le Tableau 2.12 synthétise les valeurs des vitesses de corrosion obtenues expérimentalement en considérant une dissolution homogène sur les premières périodes ($V_{\text{corr}(t=0)}$) et après 30 heures d'immersion ($V_{\text{corr}(t=30\text{h})}$) ainsi que les vitesses de corrosion dans les premiers instants (V_s) et les vitesses de corrosion à long terme (V_l) obtenues par application du modèle SCIANS (formule analytique et loi géométrique).

Tableau 2.12 : Synthèse des valeurs des vitesses de corrosion obtenues expérimentalement ainsi que les V_s et des V_j obtenues par application du modèle SCIANS (formule analytique ou loi géométrique)

Condition d'essai	Ce(IV) 10^{-2} mol/L à 90°C	Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 90°C	Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 60°C
$V_{\text{corr}(t=0)}$ (mm/an)	$9,1 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$
$V_{s \text{ analytique}}$ (mm/an)	$8,4 \pm 0,8$	$3,5 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,2$
$V_{s \text{ géométrique}}$ (mm/an)	$3,7 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$
$V_{\text{corr}(t=30h)}$ (mm/an)	$11,4 \pm 1,1$	$4,8 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,3$
$V_{j \text{ analytique}}$ (mm/an)	$13,4 \pm 1,2$	$7,6 \pm 0,8$	$5,2 \pm 0,5$
$V_{j \text{ géométrique}}$ (mm/an)	$13,1 \pm 1,4$	$7,4 \pm 0,8$	$5,0 \pm 0,5$

Les valeurs des vitesses de corrosion dans les premiers instants (V_s) obtenues par application de la formule analytique et par le modèle géométrique sont différentes. Ces écarts peuvent s'expliquer par les équations utilisées. En effet, par application de la formule analytique les V_s sont obtenues par régression linéaire des pertes de masse en fonction du temps sur les premières périodes ($V_{s \text{ analytique}}$ est d'ailleurs proche ou identique à $V_{\text{corr}(t=0)}$) tandis que le modèle géométrique se base sur l'observation des sillons. Ainsi, la formule analytique utilise l'hypothèse d'une dissolution homogène alors que les observations MEB réalisées au bout de 6 heures d'immersion indiquent déjà un fort marquage des grains qui présume de la présence d'indentations (pour toutes les conditions expérimentales retenues). Dans ce cas, la vitesse de corrosion obtenue par application de la formule analytique pourrait rendre compte à la fois d'une dissolution homogène et du déchaussement de certains grains. Par conséquent, ce serait la vitesse de corrosion déterminée par le modèle géométrique qui serait représentative de la dissolution homogène.

Les valeurs des vitesses de corrosion à long terme (V_j) obtenues par les deux méthodes sont identiques et confortent le résultat simulé. Pour toutes les conditions d'essais choisies, les vitesses de corrosion déterminées expérimentalement sur les dernières périodes ($V_{\text{corr}(t=30h)}$) ont des valeurs comprises entre V_s et V_j ce qui confirme que le régime stationnaire n'est pas encore atteint dans nos expériences.

En appliquant l'équation analytique aux expériences de Sanchez [2.8-2.10] il est possible de déterminer V_s et V_j en milieu acide nitrique 2,5 mol/L à 50°C en présence de Ce(IV) 10^{-2} mol/L (estimé à 5,6 mm/an, 15,5 mm/an respectivement). Les vitesses de corrosion déterminées sont plus grandes que dans nos expériences alors que le milieu est moins corrosif (concentration en acide nitrique et température moins élevées). Ces différences peuvent provenir de l'agitation de la solution réalisée par Sanchez lors de ces essais gravimétriques (400 rpm à l'aide d'un barreau aimanté en fond de réacteur).

En considérant les deux vitesses de corrosion différentes à la surface de l'échantillon ($V_{s \text{ analytique}}$ et $V_{s \text{ géométrique}}$) et V_j , il est possible de simuler la cinétique de corrosion en recalculant la perte de masse (traduite en terme de perte d'épaisseur équivalente) au cours du temps. La Figure 2.21 montre les comparaisons effectuées entre le modèle géométrique et analytique en considérant $V_{s \text{ géométrique}}$ et V_j .

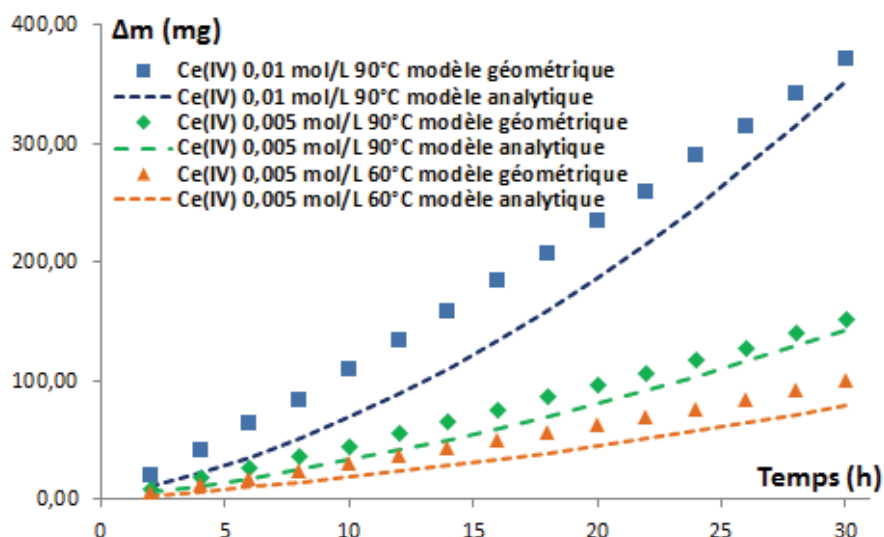


Figure 2.21 : Comparaisons entre le modèle géométrique et analytique en considérant V_s géométrique, V_s analytique et V_j

Dans tous les cas, il apparaît une différence entre les données simulées par les deux modèles. Comme les vitesses de corrosion fiabilisées à long terme sont identiques (V_j), ces différences proviennent uniquement des vitesses de corrosion à la surface (V_s) et ont également une influence sur les temps de transition. En effet, bien que les temps de transition calculés par l'équation (A2.7.1) soient identiques, les temps de transition déterminés sur les simulations présentés sur la Figure 2.21 sont différents.

Finalement, si les deux modèles ne concordent pas sur la simulation de l'évolution de la cinétique de corrosion au cours du temps. Il est possible que l'une des hypothèses fondamentales ne soit pas respectée. En effet, la vitesse de corrosion au joint de grain (V_j) et la vitesse de corrosion à la surface (V_s) doivent être constantes au cours du temps, ce qui peut ne pas être le cas. Les expériences électrochimiques ont montré que le mécanisme de réduction du Ce(IV) est limité par la diffusion (et donc l'apport de matière). Ainsi, lors de la présence d'indentations la couche de diffusion peut être perturbée localement et former un gradient de concentration en Ce(IV) au niveau de l'indentation, ce qui aurait un impact sur la valeur de V_j et V_s (le long de l'indentation) aux premiers instants.

Néanmoins, avec l'état des connaissances actuelles sur le modèle SCIANS, des valeurs de vitesses de corrosion fiabilisées à long terme représentatives de la corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique en présence de Ce(IV) ont été proposés. Les trois conditions expérimentales retenues permettent de déterminer des lois empiriques d'évolution :

- avec la concentration en Ce(IV) entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} mol/L dans un milieu acide nitrique 4 mol/L à 90°C :

$$V_j = 1160[\text{Ce(IV)}] + 1,8 \quad (2.16)$$

Avec V_{corr} en mm/an et la concentration de Ce(IV) en mol/L.

Il est intéressant de constater que la vitesse de corrosion fiabilisée à long terme en milieu acide nitrique 4 mol/L à 90°C serait de 1,8 mm/an. Cette vitesse est très supérieure à celle qui pourrait être rencontrée dans ces conditions puisque dans un milieu plus oxydant (acide nitrique 5 mol/L à ébullition) V_j a été estimé à 245 $\mu\text{m}/\text{an}$ (application du modèle analytique). Ainsi, il serait

nécessaire de réaliser davantage d'essais d'immersion pour conforter cette loi. Néanmoins, il est également possible que la chimie du milieu en présence d'ions oxydants ait un rôle sur la cinétique de corrosion et que la vitesse de corrosion extrapolée à une concentration en Ce(IV) nulle ne puisse pas être comparée à celle obtenue en milieu acide nitrique seul.

- avec la température dans un milieu acide nitrique 4 mol/L en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de Ce(IV) entre 60 et 90°C :

$$V_j = 512e^{\frac{-13000}{RT}} \quad (2.17)$$

L'énergie d'activation obtenue est de 13 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est plus faible que celles usuellement rencontrées sur acier en milieu acide nitrique en présence d'ions oxydants. A titre d'exemple, l'énergie d'activation reportée est de 65 kJ.mol⁻¹ sur acier 304L en milieu acide nitrique 9 mol/L en présence de Np(VI) 0,8 g/L et 44,5 kJ.mol⁻¹ sur Uranus S1N en milieu acide nitrique 2,5 mol/L en présence de V(V) 42,7 g/L [2.22]. Ces écarts peuvent s'expliquer par les fortes vitesses de corrosion en présence de Ce(IV) (dû au fort pouvoir oxydant de la solution) qui biaise l'évolution avec la température.

2.3.3. En présence de Pu(VI)

2.3.3.1. Comparaison entre Ce(IV) et Pu(VI) par voie électrochimique dans HNO₃ 4 mol/L à 70°C

La Figure 2.22 montre l'influence de l'ajout de Pu(VI) (10⁻² mol/L) sur les courbes de polarisation de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C au regard des courbes log(|J|)=f(E) réalisées en milieu acide nitrique seul (sur le montage inactif et sur le montage actif) et aux expériences réalisées en présence de Ce(IV).

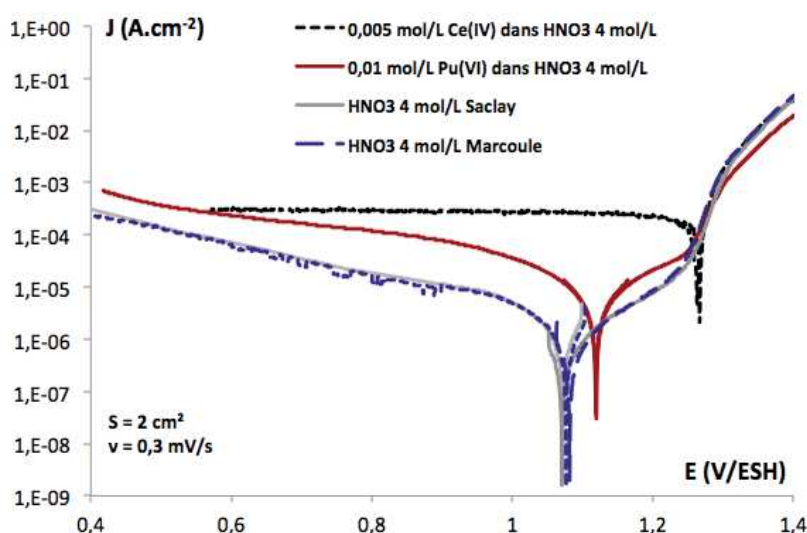


Figure 2.22 : Influence de l'ajout de Pu(VI) (10⁻² mol/L) sur les courbes de polarisation de l'acier 304L en milieu HNO₃ 4 mol/L à 70°C

Les courbes I-E de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C obtenues par des mesures en actif (Atalante) et en inactif (Saclay) sont identiques (dans les mêmes conditions : pas de dégazage lors de l'expérience et utilisation d'acier 304L brut). Cette reproductibilité permet de s'assurer que le système considéré est le même et que les paramètres expérimentaux sont

identiques. Les courbes I-E réalisées en présence de Ce(IV) et de Pu(VI) peuvent alors être comparées.

Comparaison avec l'acide nitrique

Le courant cathodique est plus important mais évolue toujours linéairement avec le potentiel en coordonnée semi-logarithmique. Cependant, la pente observée sur la branche cathodique réalisée sur acier 304L en présence de Pu(VI) est légèrement différente de celles obtenues en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C, ce qui pourrait signifier que les coefficients de transfert de charge sont différents.

Sur la branche anodique le domaine passif de l'acier 304L est également différent. Ainsi, le Pu(VI) a probablement un effet sur la couche passive de l'acier 304L. Enfin, le domaine transpassif de l'acier ne coïncide pas et pourrait être une résultante de la modification du domaine passif.

Comparaison avec le Ce(IV)

Il existe une grande différence sur la branche cathodique de l'acier 304L entre le milieu acide nitrique 4 mol/L en présence de Pu(VI) ou de Ce(IV) à 70°C. En effet, en présence de Ce(IV) le mécanisme de réduction est contrôlé par la diffusion de l'espèce oxydante tandis qu'en présence du Pu(VI) le mécanisme de réduction semble être mixte (transfert de charge et diffusion). Les branches anodiques sont similaires pour ces deux espèces oxydantes. Le Tableau 2.13 montre les valeurs déterminées pour les potentiels et vitesses de corrosion.

Tableau 2.13: Potentiels et vitesses de corrosion estimées⁸ pour l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C avec ou sans présence de Pu(VI) ou Ce(IV)

Conditions	HNO ₃ 4 mol/L	10 ⁻² mol/L Pu(VI)	5.10 ⁻³ mol/L Ce(IV)
V_{corr} (μm/an)	91 ± 9,2	137 ± 13,8	2287 ± 228
E_{corr} (V/ESH)	1,12 ± 0,01	1,16 ± 0,01	1,30 ± 0,01

Le potentiel et la vitesse de corrosion augmentent avec l'ajout de Pu(VI) par rapport au milieu acide nitrique 4 mol/L à 70°C. Néanmoins ces augmentations restent modérées par rapport à l'ajout de Ce(IV). En effet, l'acier se trouve dans son domaine passif et par conséquent la vitesse de corrosion n'augmente pas significativement.

Finalement, dans ces conditions de concentration il n'y a aucune analogie entre le Pu(VI) et le Ce(IV) concernant le mécanisme de réduction.

Les courbes I-E réalisées en présence de Pu(VI) sur acier 304L ne suffisent pas pour déterminer quel type de mécanisme de corrosion s'applique (Figure I.1). En effet, l'augmentation du potentiel et de la vitesse de corrosion peuvent provenir de l'effet de l'espèce oxydante mais aussi de la production d'HNO₂ engendrée par la présence de Pu(VI). Des expériences supplémentaires sont nécessaires et peuvent être proposées pour mieux appréhender la question :

⁸ Exploitations réalisées conformément à l'Annexe 2.2

- Des expériences sur électrode tournante en imposant différentes vitesses de rotation
- Une modélisation de la courbe I-E pour évaluer la contribution du transfert de charge et du transfert de masse
- L'utilisation de différentes concentrations de Pu(VI)

Néanmoins, il est possible d'affirmer que si le Pu(VI) est présent dans la solution de dissolution, il a un rôle sur le mécanisme de corrosion.

2.3.3.2. Influence de la température

Il est avéré que la température a une influence sur les constantes thermodynamiques et cinétiques. La Figure 2.23 montre l'influence de la température sur les courbes $\log(|J|)=f(E)$ de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L en présence de Pu(VI) 10^{-2} mol/L.

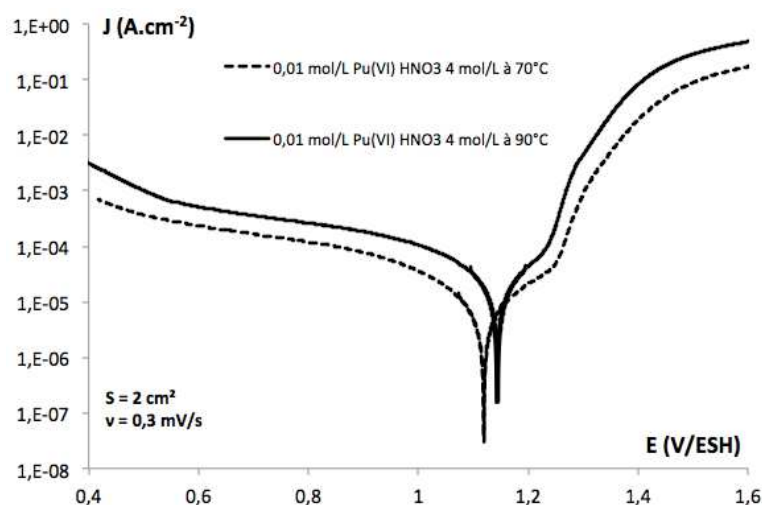


Figure 2.23 : Influence de la température sur les courbes de polarisation de l'acier 304L en milieu HNO_3 4 mol/L en présence de Pu(VI) 10^{-2} mol/L

Les courbes $\log(|J|)=f(E)$ ont un comportement électrochimique similaire à 70 et 90°C. En effet, la branche cathodique obtenue à 90°C semble être une transposition de celle obtenue à 70°C avec une augmentation de la densité de courant. La seule différence constatée se situe sur la branche anodique et plus particulièrement dans le domaine passif de l'acier 304L qui est légèrement modifié avec la température et pourrait indiquer une évolution de la couche passive. Les courbes $\log(|J|)=f(E)$ réalisées dans l'acide nitrique 4 mol/L en présence ou non de Ce(IV) à différentes températures sont reportées en Annexe 2.8. L'ensemble des potentiels et vitesses de corrosion instantanées mesurés pour les différentes conditions sont reportés dans le Tableau 2.14.

Tableau 2.14 : Potentiels et vitesses de corrosion instantanées mesurés⁹ pour différentes conditions de température en présence ou non de Pu(VI) ou Ce(IV)

Conditions	Constante	25°C	70°C	90°C	Ea (kJ.mol ⁻¹)
Pu(VI)	E _{corr} (V/ESH)	1,07 ± 0,01	1,16 ± 0,01	1,19 ± 0,01	-
	V _{corr_i} (μm/an)	0,6 ± 0,1	137 ± 13,8	240 ± 25	39
Ce(IV)	E _{corr} (V/ESH)	1,24 ± 0,01	1,30 ± 0,01	-	-
	V _{corr_i} (μm/an)	1030 ± 25	2287 ± 228	-	7
HNO ₃	E _{corr} (V/ESH)	0,95 ± 0,01	1,12 ± 0,01	1,13 ± 0,01	-
	V _{corr_i} (μm/an)	0,3 ± 0,1	91,5 ± 9,2	366 ± 37	44

Une élévation de la température augmente le potentiel de corrosion qui se déplace vers les potentiels plus électropositifs (comme constaté dans la littérature) et l'acier se rapproche de son domaine transpassif. La courbe E_{corr}=f(T) est linéaire mais la pente (1,9.10⁻³) est différente de celles reportées dans la littérature (≈ 5.10⁻⁴) [2.5]. Cette différence provient probablement du fait que les concentrations utilisées par Osawa sont plus importantes (20 à 40 fois supérieure) et que le potentiel de corrosion se situe alors dans le domaine transpassif. Ainsi, la variation du potentiel de corrosion avec la température est plus nuancée.

Les vitesses de corrosion instantanées augmentent également avec la température. En supposant une évolution de type Arrhenius :

$$V_{corr_i} = k e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.18)$$

L'influence de la température sur les vitesses de corrosion peut s'exprimer par l'énergie d'activation (E_a en kJ.mol⁻¹). L'énergie d'activation obtenue pour le Pu(VI) est dans l'ordre de grandeur de celle calculée dans la littérature (75 kJ.mol⁻¹ pour des solutions de Pu(VI) 1,2 mol/L dans l'acide nitrique 8 mol/L) [2.22]. La faible valeur calculée pour le système Ce(IV) vient du fait que les vitesses de corrosion sont importantes.

En conclusion, les mécanismes de corrosion d'HNO₃, du Ce(IV) 5.10⁻³ mol/L et du Pu(VI) 10⁻² mol/L ne semblent pas être modifiés dans l'acide nitrique 4 mol/L entre 25 et 90°C.

⁹ Exploitations réalisées conformément à l'Annexe 2.2

2.4. Mécanisme de dissolution de la couche d'oxydes de l'acier 304L en milieu HNO_3 en présence ou non d'espèces oxydantes (Ce(IV) et V(V))

Les expériences d'électrochimie et les essais gravimétriques réalisés dans le paragraphe précédent sur l'acier 304L immergé dans une solution d'acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV) ont montré que l'acier se trouvait dans son domaine transpassif et le passage d'un régime de dissolution homogène à un régime de corrosion intergranulaire. Lors du passage dans le domaine transpassif de l'acier, il y a oxydation du Cr(III) présent dans la couche d'oxydes en Cr(VI) présent en solution qui engendre une perte du caractère protecteur de la couche d'oxydes et une détérioration de cette dernière.

La présence de Cr(VI) pourrait donc être un bon indicateur de la perte progressive de la passivité et du changement de régime de corrosion. Cependant, le Cr(VI) est soluble dans l'acide nitrique et n'a pas été observé dans la couche d'oxydes. De plus, le Cr(VI) présent dans le milieu est réduit en Cr(III) sous l'effet de l'acide nitreux et ne peut donc pas être analysé en solution.

Ainsi, l'objectif est de conforter la perte progressive de la passivité en déterminant des éventuelles modifications des éléments majoritaires composant la couche d'oxydes et ainsi contribuer à la connaissance du mécanisme de corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L.

Pour cela, des analyses XPS sont réalisées périodiquement sur les échantillons immergés lors des essais gravimétriques pour suivre l'évolution de la composition chimique de la couche d'oxydes en surface (profondeur d'analyse d'environ 10 nm). Les résultats obtenus en milieu acide nitrique en présence de Ce(IV) ont conduits à réaliser ces mêmes analyses (gravimétrie, MEB et XPS) sur des échantillons d'acier 304L immergés dans d'autres solutions pour avoir une meilleur compréhension du comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique 4 mol/L.

2.4.1. Analyse de la couche d'oxydes formée par l'acier 304L dans différentes conditions d'immersion

Compte tenu de l'état de connaissance sur la structure et la composition des films passifs des aciers inoxydables en milieu acide nitrique, les différents degrés d'oxydation usuellement rencontrés durant les analyses XPS pour les constituants majoritaires sont les suivants [2.24] :

- Fe(III) pour le fer
- Ni(II) pour le nickel
- Cr(III) pour le chrome

Les quantifications se font par une analyse des pics correspondant au niveau électronique $2p_{3/2}$ des éléments (intensité la plus grande). L'air étant proportionnelle au nombre d'atome de l'élément étudié on obtient la composition atomique (%at.) de l'échantillon. Les différentes formes chimiques (métal, oxyde de différents degrés d'oxydation et hydroxyde) sont déterminées par comparaison avec des spectres XPS connus.

2.4.1.1. Immersion en milieu acide nitrique en présence de Ce(IV)

Les pertes de masses (Figure 2.18) et les observations MEB (Tableau 2.10) ont déjà été discutées précédemment pour les essais d'immersion en milieu acide nitrique 4 mol/L à 60 et 90°C en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ ou 10^{-2} mol/L. La Figure 2.24 montre l'évolution des éléments majoritaires (en %at.) de la couche passive de l'acier 304L immergés dans l'acide nitrique 4 mol/L pour différentes températures et concentrations en Ce(IV).

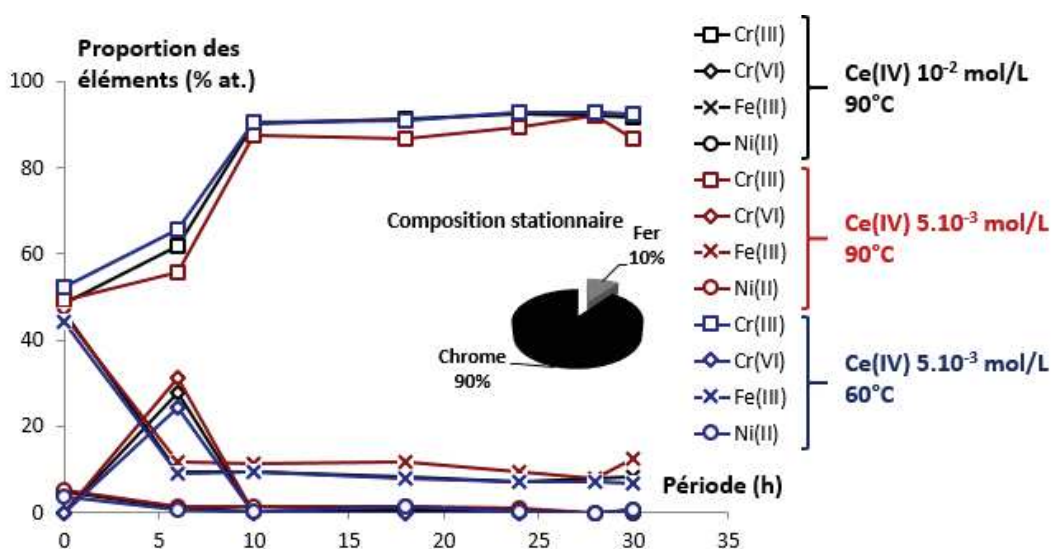


Figure 2.24 : Evolution des constituants majoritaires (en %at.) de la couche passive de l'acier 304L immergé dans HNO_3 4 mol/L en présence de Ce(IV)

Pour toutes les conditions d'essais choisies, la proportion atomique en fer de la couche passive diminue de 45%at. (avant immersion) à 10%at. (au bout de 6 heures d'immersion) et n'évolue quasiment plus au cours du temps. Cette diminution coïncide avec l'augmentation de la proportion atomique en chrome totale (Cr(III)+Cr(VI)) qui passe de 56%at. (avant immersion) à 90%at. (au bout de 6 heures d'immersion) et ne varie plus au cours du temps. Une proportion atomique en nickel est présente avant immersion (4%at.) et disparaît dès la première analyse après immersion. Un oxyde de Cr(VI) transitoire apparaît dans la couche passive après 6 heures d'immersion puis disparaît. Il faut noter également que les analyses XPS n'ont pas mis en évidence la présence de Ce(IV) dans la couche d'oxydes.

Finalement, une composition chimique stationnaire semble être atteinte pour environ 90%at. de Cr(III) et 10%at. de Fe(III) au bout de 10 heures. La présence de nickel sur les éprouvettes avant les essais et son absence au bout de 6 heures, dès la première analyse, pourrait indiquer un mécanisme de dissolution différent pour le nickel oxyde. En effet, il semble que le nickel oxyde ne persiste pas dans la couche d'oxydes contrairement au fer et au chrome. Enfin, la présence de Cr(VI) au bout de 6 heures d'immersion semble être en lien avec un fort marquage des grains et donc la perte progressive de la passivité. A notre connaissance, c'est la première fois que cet oxyde de Cr(VI) est mis en évidence lors d'un essai de corrosion à potentiel libre Tcharktchi [2.19] l'avait observé lors d'une polarisation réalisée à un potentiel de 1,15 V/ESH sur acier 204L en milieu acide nitrique 4 mol/L à 100°C.

L'ensemble de ces résultats doit être confirmé dans différents milieux oxydants pour pouvoir être généralisé au mécanisme de corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique en présence d'ions oxydants. Par conséquent, un essai gravimétrique est réalisé en milieu acide nitrique en présence de V(V).

2.4.1.2. Immersion en milieu acide nitrique en présence de V(V)

Une étude similaire est réalisée en présence d'une autre espèce oxydante : le V(V). Ces travaux ont été initiés par A. Prevost [2.26] et poursuivis pour une meilleure compréhension du comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique 1 mol/L. Le V(V) est stable en milieu acide nitrique dans ces conditions, néanmoins des dosages réguliers via la spectroscopie UV-visible sont réalisés (analyse du pic à 390 nm pour le V(V) et 750 nm pour le V(IV)). La Figure

2.25 montre le suivi des pertes de masse moyenne au cours du temps pour l'acier 304L immergé en milieu acide nitrique 1 mol/L à ébullition en présence de 10^{-2} mol/L de V(V).

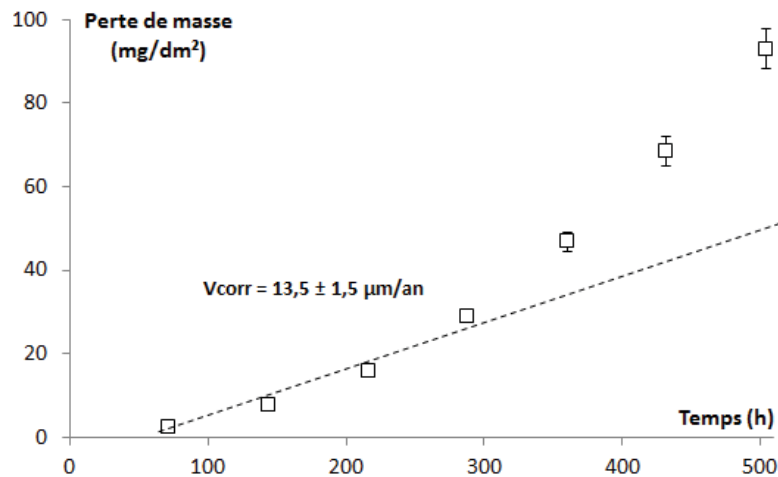
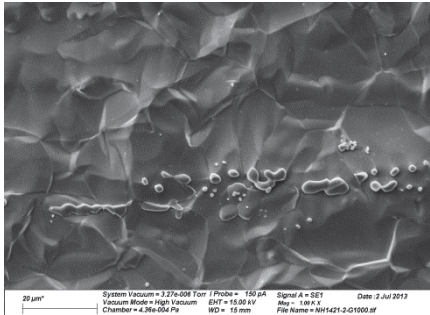
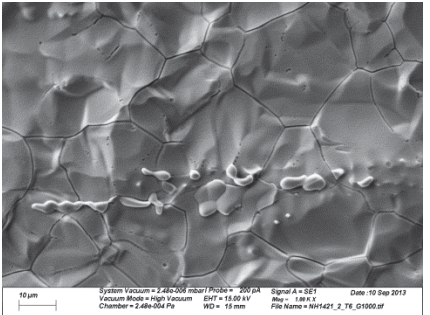


Figure 2.25 : Suivi des pertes de masse moyennes au cours du temps pour l'acier 304L immergé en milieu HNO_3 1 mol/L à ébullition en présence de 10^{-2} mol/L de V(V)

La perte de masse évolue au cours du temps. Une première variation linéaire est observée entre 72 et 288 heures d'immersion. Dans ce domaine la vitesse de corrosion déterminée est représentative de la dissolution homogène du matériau ($13,5 \pm 1,5 \mu\text{m/an}$). Puis, l'évolution des pertes de masse avec le temps s'écarte de la linéarité, ce qui pourrait indiquer une modification du régime de corrosion et donc une perte progressive de la passivité. Il n'est pas possible de relier la rupture de pente à un phénomène particulier de corrosion car elle coïncide avec le changement d'expérimentateur. Le Tableau 2.15 montre les observations MEB des éprouvettes d'acier 304L réalisées avant et après 504 heures d'immersion.

Tableau 2.15 : Observations MEB des éprouvettes d'acier 304L avant et après 504 heures d'immersion dans HNO_3 1 mol/L à ébullition en présence de V(V) 10^{-2} mol/L

Condition	Etat initial	Après 504 heures d'immersion
V(V) 10^{-2} mol/L à ébullition		

Les observations MEB réalisées avant et après 504 heures d'immersion montre une évolution de la morphologie de corrosion caractérisée par un marquage de grains. Ce second résultat corrobore l'hypothèse d'une perte de passivité de l'acier 304L mais ne suffit pas pour affirmer la présence de pénétrations intergranulaires.

La Figure 2.26 indique l'évolution des proportions atomiques des éléments constitutifs majoritaires de la couche d'oxydes en fonction du temps (analysé périodiquement par XPS).

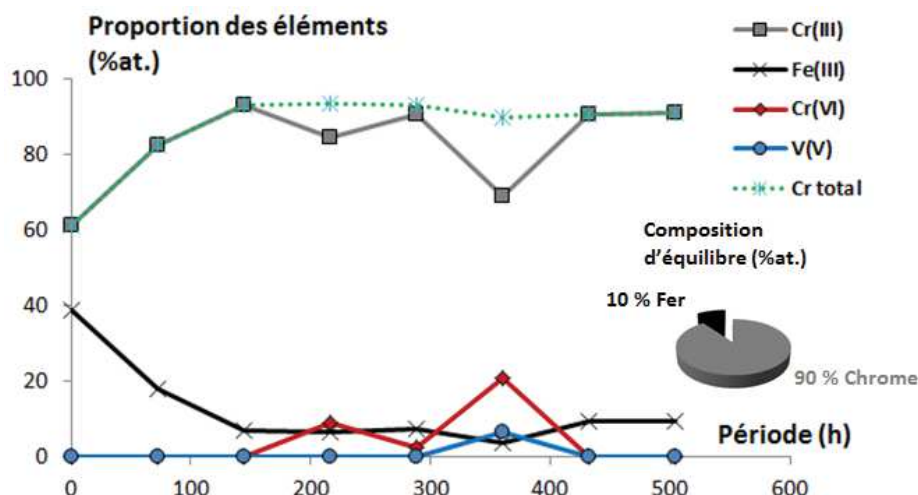


Figure 2.26 : Evolution des proportions atomiques des éléments constitutifs majoritaires de la couche d'oxydes en fonction du temps analysés périodiquement par XPS

Cette figure montre une diminution de la proportion atomique en fer de la couche passive qui coïncide avec une augmentation de la proportion atomique en chrome. Un oxyde de Cr(VI) transitoire apparaît dans la couche d'oxydes entre 216 et 360 heures d'immersion. Un oxyde de V(V) apparaît également au bout de 360 heures puis disparaît. Finalement la couche passive tend vers une composition chimique stationnaire d'environ 90%at. de Cr(III) et 10%at. de Fe(III) à partir de 432 heures d'immersion.

La présence de vanadium dans la couche d'oxydes permet de mettre en évidence la capacité de certains ions oxydants à s'incorporer dans la couche passive ou à s'adsorber à la surface de l'acier. Le rôle de ces espèces oxydantes présentes dans la couche d'oxydes n'est pas bien compris et n'a pas fait l'objet d'études à notre connaissance. Néanmoins, il est intéressant de constater que la présence de vanadium dans la couche d'oxydes coïncide avec la rupture de pente observée sur les mesures de perte de masse (Figure 2.25) et l'augmentation de la vitesse de corrosion. Ces cas particuliers ne sont pas étudiés dans le cadre de cette thèse. Cependant, ils devront être pris en compte lors d'une modélisation cinétique des mécanismes de corrosion des ions oxydants sur acier 304L en milieu acide nitrique.

La présence d'oxyde de Cr(VI) entre 216 et 360 heures d'immersion dans l'acide nitrique en présence de V(V) indique que la formation de cet oxyde n'est pas liée au Ce(IV). De plus, il semble que la présence de cet oxyde de Cr(VI) soit en lien avec la perte progressive de la passivité. Ainsi, il est important de vérifier si cet oxyde se forme également dans un milieu acide nitrique plus corrosif qu'en présence de Ce(IV) et de V(V), à savoir une solution nitro-fluorhydrique et en milieu acide nitrique seul.

2.4.1.3. Immersion dans une solution nitro-fluorhydrique

Des analyses XPS sont réalisées sur six échantillons d'acier 304L immergés pendant 5 heures dans une solution nitro-fluorhydrique à 25°C. La Figure 2.27 montre les spectres XPS réalisés pour le chrome (énergies de liaison comprises entre 567 et 582 eV) et le nickel (énergies de liaison comprises entre 845 et 570 eV) correspondant au niveau électronique $2p_{3/2}$ des éléments sur un échantillon d'acier 304L après immersion.

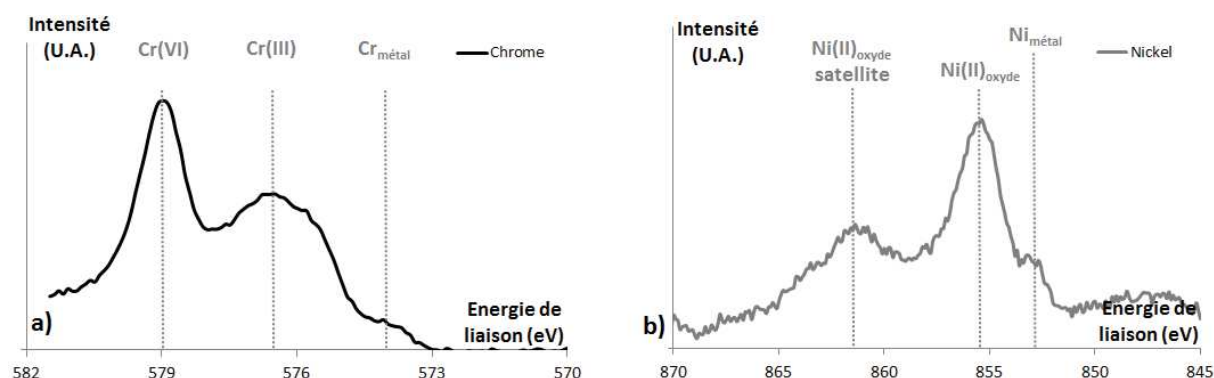


Figure 2.27 : Spectres XPS réalisés pour (a) le chrome (énergies de liaison comprises entre 567 et 582 eV) et (b) le nickel (énergies de liaison comprises entre 845 et 570 eV) correspondant au niveau électronique $2p_{3/2}$ des éléments sur un échantillon d'acier 304L après prétraitement

Le spectre XPS réalisé sur le chrome laisse apparaître trois pics distincts à 574, 576 et 579 eV. Le pic à 574 eV correspond au chrome métallique, celui à 576 eV au Cr(III) [2.27] et celui à 579 eV est attribuable au Cr(VI) [2.28]. Le spectre XPS réalisé sur le nickel indique l'existence de trois pics distincts à 852,5, 855,5 et 861,5 eV. Le pic à 852,5 eV correspond au nickel métallique, celui à 855,5 eV au Ni(II) oxyde et celui à 861,5 eV est attribuable au Ni(II) oxyde satellite [2.28]. Ce dernier pic correspond à une structure secondaire liée à la relaxation des électrons de valence qui suit l'émission du photoélectron entraînant une modification du spectre fondamental [2.30]. Dans le cas du nickel, un électron est éjecté de la bande de valence vers la bande de conduction (*shake-up*).

Ces spectres XPS mettent en évidence la présence de Cr(VI) et de Ni(II) dans la couche d'oxydes lors de l'immersion d'éprouvettes d'acier 304L en milieu très oxydant. Le Tableau 2.16 montre la quantification des oxydes des éléments majoritaires composant la couche d'oxydes de deux échantillons d'acier 304L immergés.

Tableau 2.16 : Quantification des oxydes des constituants majoritaires composant la couche d'oxydes de deux échantillons d'acier 304L après prétraitement déterminée par analyses XPS

Echantillon	1 (%at.)	2 (%at.)
Fe(III) Oxyde	49	47
Cr(III) Oxyde	17	21
Cr(VI) Oxyde	21	16
Ni(II) Oxyde	13	16

Tout d'abord, ce tableau indique que la couche d'oxydes formée est similaire sur les deux échantillons puisque les quantifications sont proches. Il apparaît que la couche passive est constituée majoritairement de Fe(III) puis de chrome oxyde (38 %at.) et enfin de Ni(II). La présence notable de Cr(VI) oxyde sur les deux échantillons montre que ce phénomène pourrait être liée à la perte du caractère passif de la couche d'oxydes dans le mécanisme de dissolution (le milieu nitro-fluorhydrique n'entraîne pas de corrosion intergranulaire).

Durant ces expériences, 6 éprouvettes d'acier 304L ont été immergées. L'épaisseur perdue est comprise entre 10 et 15 μm . Les analyses XPS révèlent que les compositions chimiques élémentaires (Fe, Cr, Ni) sont similaires d'une éprouvette à l'autre. Cependant, seulement 3 des 6

éprouvettes analysées présentaient du Cr(VI) dans la couche d'oxydes (analyses qualitatives). L'épaisseur perdue ne semble pas avoir d'influence sur la présence ou non de cet oxyde puisque les deux extrêmes (10 μm et 15 μm) contiennent du Cr(VI) dans leur couche d'oxydes tandis que des décapages intermédiaires n'en contiennent pas. Ces résultats témoignent de la difficulté à reproduire les mesures et de maîtriser/comprendre le phénomène.

2.4.1.4. Immersion en milieu acide nitrique seul

Pour les essais d'immersion¹⁰ en milieu acide nitrique, deux concentrations sont étudiées : 1 et 5 mol/L. La Figure 2.28 montre le suivi des pertes de masse moyennes entre chaque période pour des essais d'immersion d'acier 304L réalisés en milieu acide nitrique 1 et 5 mol/L à ébullition.

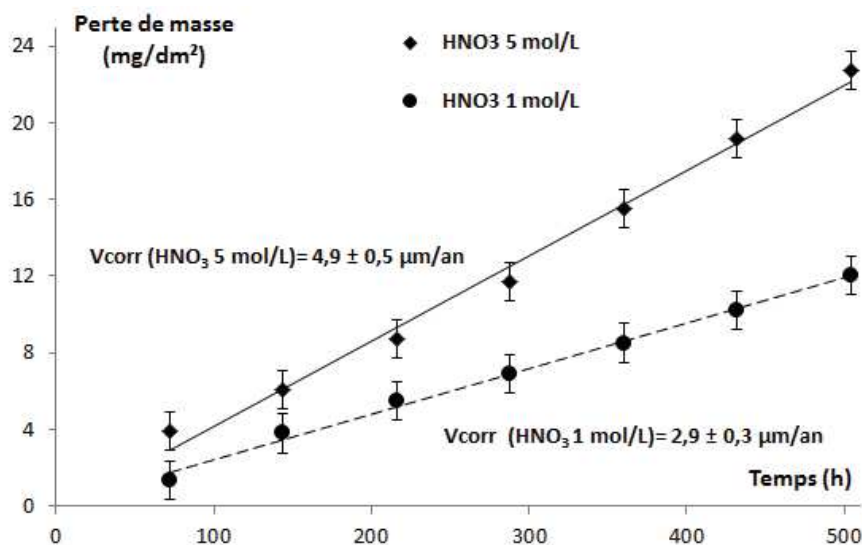


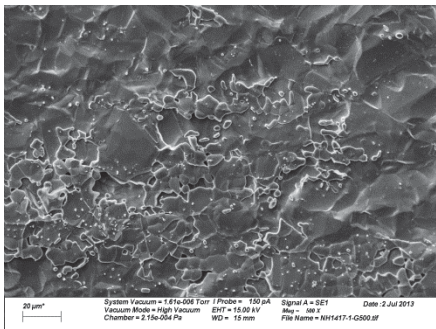
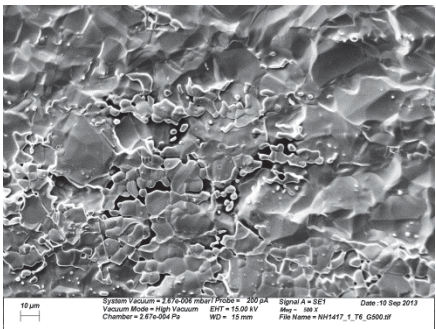
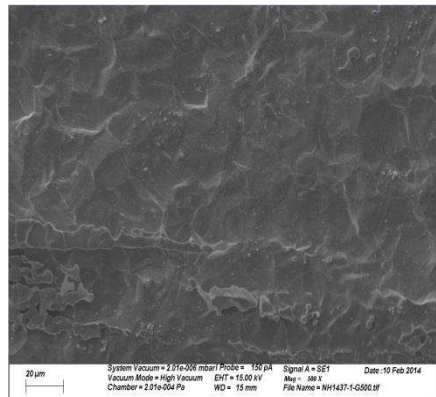
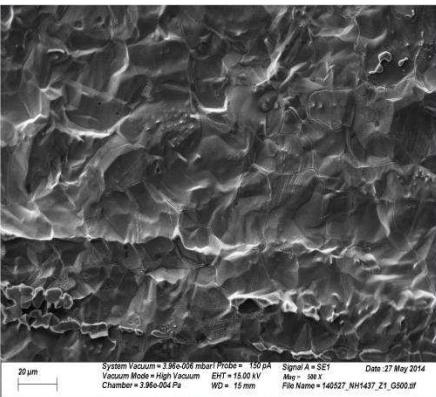
Figure 2.28 : Suivi des pertes de masse moyenne entre chaque période pour des essais d'immersions d'acier 304L réalisés en milieu HNO₃ 1 et 5 mol/L à ébullition

Il apparaît une évolution continue de la perte de masse avec le temps. Cette variation semble linéaire dans l'acide nitrique 1 et 5 mol/L à ébullition. Cette linéarité semble indiquer que la dissolution homogène est le phénomène principal impactant la perte de masse. L'augmentation de la concentration en acide nitrique de 1 à 5 mol/L augmente les vitesses de corrosion. Néanmoins, ces valeurs restent faibles par rapport à celles reportées en présence d'ions oxydants [2.22].

Le Tableau 2.17 montre les observations MEB des éprouvettes d'acier 304L avant et après 504 heures d'immersion pour les deux conditions expérimentales choisies.

¹⁰ Pour les essais gravimétriques réalisés dans l'acide nitrique 1 mol/L, les expériences ont été initiées par A. Prevost [2.26]

Tableau 2.17 : Observations MEB des éprouvettes d'acier 304L avant et après 504 heures d'immersion pour HNO₃ 1 et 5 mol/L à ébullition

Condition	Etat initial	Après 504 heures d'immersion
HNO ₃ 1 mol/L à ébullition		
HNO ₃ 5 mol/L à ébullition		

Les observations réalisées avant immersion sont quasiment identiques entre les deux éprouvettes ce qui traduit un état de surface initial similaire. Les observations réalisées après 504 heures d'immersion sont légèrement différentes. Dans HNO₃ 1 mol/L à ébullition, il ne semble pas y avoir d'évolution de la morphologie de corrosion ce qui confirmerait le régime de dissolution homogène. Pour une immersion en milieu HNO₃ 5 mol/L à ébullition, les grains sont très légèrement marqués. Les résultats obtenus sur la courbe $\Delta m=f(t)$ et sur les observations MEB ne semblent pas indiquer la présence de corrosion intergranulaire.

Le Tableau 2.18 montre l'évolution de la composition chimique de la couche d'oxydes de l'acier 304L immergé dans l'acide nitrique 5 mol/L à ébullition pour différentes durées d'essai.

Tableau 2.18 : Evolution des éléments composant la couche d'oxydes de l'acier 304L immergé dans HNO₃ 5 mol/L à ébullition déterminée par analyses XPS

	Etat initial (%at.)	288 h (%at.)	504 h (%at.)	576 h (%at.)
Fe(III) Oxyde	42	13	10	9
Cr(III) Oxyde	58	87	72	91
Cr(VI) Oxyde	0	0	18	0
Ni(II) Oxyde	0	0	0	0

Ce tableau montre une diminution globale de la proportion atomique en fer de la couche passive qui coïncide avec une augmentation de la proportion atomique en chrome. La présence d'oxyde de Cr(VI) est analysée dans la couche passive au bout de 504 heures d'immersion puis disparaît lors de l'analyse suivante (576 heures). Dans toutes les analyses, la présence de Ni(II) oxyde n'est pas détectée.

Hormis la présence d'un transitoire d'oxyde de Cr(VI) les évolutions constatées sont conformes à la littérature [2.20, 2.25]. En effet, il s'avère que les deux constituants majoritaires de la couche d'oxydes de l'acier 304L sont Fe(III) et Cr(III). La couche d'oxydes s'enrichit en Cr(III) au dépend du Fe(III) jusqu'à atteindre une composition chimique stationnaire d'environ 90%at. en Cr(III) et 10%at. en Fe(III). L'ensemble de ces résultats semble indiquer que la présence d'oxyde de Cr(VI) dans la couche passive a lieu pendant le mécanisme de dissolution (avant le domaine transpassif).

Conclusion

Dans toutes les conditions d'immersion réalisées, la présence d'un oxyde de Cr(VI) précède la stationnarité de la composition chimique de la couche d'oxydes. De plus, il semble exister un lien entre la présence du Cr(VI) transitoire et la corrosivité du milieu. En effet, lorsque le pouvoir oxydant du milieu augmente, l'oxyde de Cr(VI) se forme plus rapidement :

- au bout de 6 heures en présence de Ce(IV)
- au bout de 288 heures en présence de V(V)
- au bout de 504 heures en milieu acide nitrique 5 mol/L à ébullition

Enfin, la présence de Cr(VI) dans la couche d'oxydes semble être un indicateur de la perte progressive de la passivité dans le mécanisme de dissolution. En effet, l'absence de pénétrations intergranulaire indique que le matériau n'est pas dans un régime de corrosion intergranulaire. Néanmoins, il est important de préciser qu'aucun protocole n'a été mis au point, à ce jour, pour reproduire systématiquement cet oxyde de Cr(VI) dans la couche d'oxydes.

2.4.2. Contribution à la compréhension du mécanisme de dissolution

Il existe de nombreux éléments présents dans la composition chimique de l'acier 304L (Annexe 2.1). Cependant, ce paragraphe est consacré au mécanisme de dissolution de la couche d'oxydes (processus qui fait partie du mécanisme de corrosion) et considère uniquement les espèces majoritaires (fer, chrome et nickel). La Figure 2.29 montre l'état des connaissances actuelles sur le mécanisme de dissolution de la couche d'oxydes de l'acier 304L en milieu acide nitrique [2.2, 2.4, 2.13, 2.20, 2.23].

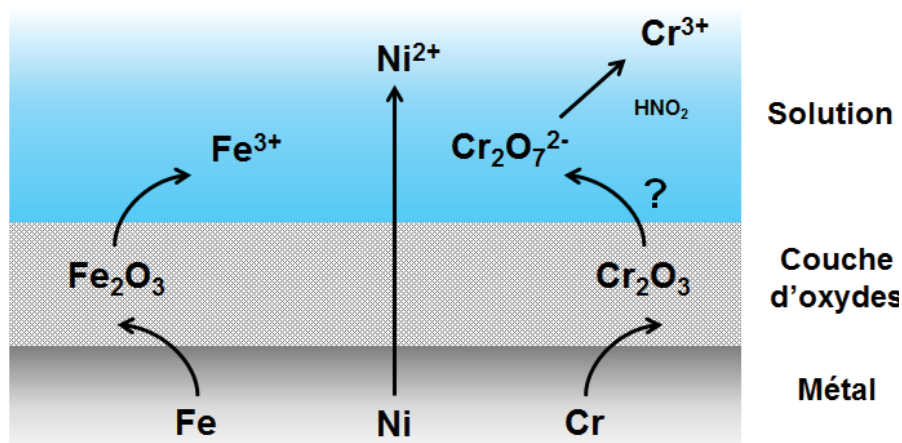


Figure 2.29 : Etat des connaissances actuelles sur le mécanisme de dissolution de l'acier 304L en milieu acide nitrique

Tout d'abord le métal forme une couche d'oxydes protectrice riche en Fe_2O_3 et Cr_2O_3 qui permet de ralentir le processus de corrosion en milieu acide nitrique [2.24]. Le fer peut se trouver à son degré d'oxydation +II ou +III mais seule la forme majoritaire Fe(III) (Fe_2O_3) est considérée. En effet, il peut y avoir des ions Fe^{2+} près de l'interface métal-oxyde [2.24] mais la thermodynamique indique que seule l'espèce Fe(III) devrait être présente puisque le potentiel de la solution est supérieur au potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0,77 V/ESH calculé par Pourbaix dans l'eau à 25°C [2.31]). Puis au cours du temps, la couche passive semble évoluer progressivement vers un régime stationnaire où elle est composée majoritairement de Cr_2O_3 [2.20]. Enfin, les éléments constitutifs du matériau sont dissous en solution par des mécanismes différents :

- Le fer contenu dans la couche d'oxydes majoritairement sous forme Fe_2O_3 se retrouve en solution sous la forme Fe^{3+} (sans présumer de la complexation par les ions nitrate).
- Le nickel n'apparaît pas dans la couche passive. Des expériences de la littérature semblent montrer un enrichissement de nickel à l'interface métal/oxyde [2.20, 2.25] puis un passage directement en solution sous la forme Ni^{2+} .

La mise en évidence de la formation d'oxyde de Cr(VI) sur une courte durée peut constituer une amélioration à la compréhension du mécanisme de dissolution de la couche d'oxydes de l'acier 304L en milieu acide nitrique. Néanmoins plusieurs caractéristiques restent à identifier :

- la stabilité de l'oxyde de Cr(VI)
- la forme chimique de l'oxyde de Cr(VI)
- la répartition du Cr(VI) à l'intérieur de la couche d'oxydes (homogène ou localisée).

Ainsi, des analyses complémentaires par XPS à angle résolu (Annexe 2.9) sont réalisées sur un échantillon d'acier 304L immergé dans une solution nitro-fluorhydrique.

2.4.2.1. Stabilité de l'oxyde de Cr(VI) dans la couche passive

Le Cr(VI) n'est pas stable thermodynamiquement en solution aqueuse comme le montre le diagramme $E=f(-\log(a\text{H}^+))$ du chrome sur la Figure 2.30.

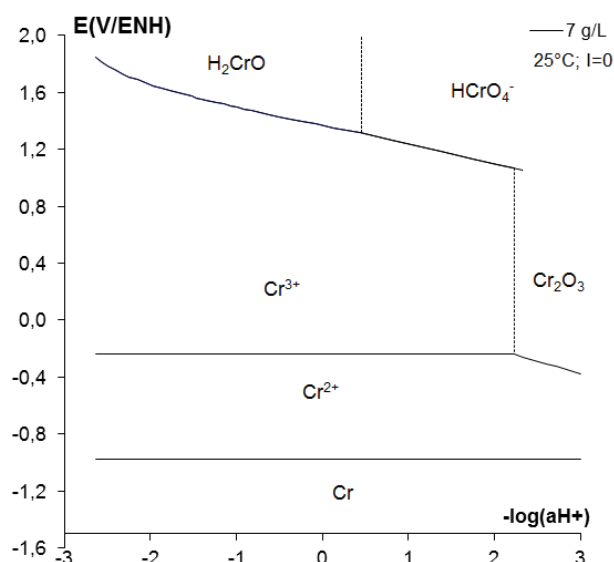


Figure 2.30 : Diagramme de Pourbaix du chrome dans l'eau à 25°C [2.17]

Compte tenu de ces données, des analyses préliminaires en XPS ont été réalisées afin d'étudier la stabilité de l'oxyde de Cr(VI) dans la couche passive. La Figure 2.31 montre une comparaison de spectres de niveaux Zr-3d du chrome lors d'analyses XPS réalisées entre 567 et 582 eV et la

quantification des différents constituants majoritaires à 24 heures d'intervalle lorsque l'échantillon a été conservé à l'air.

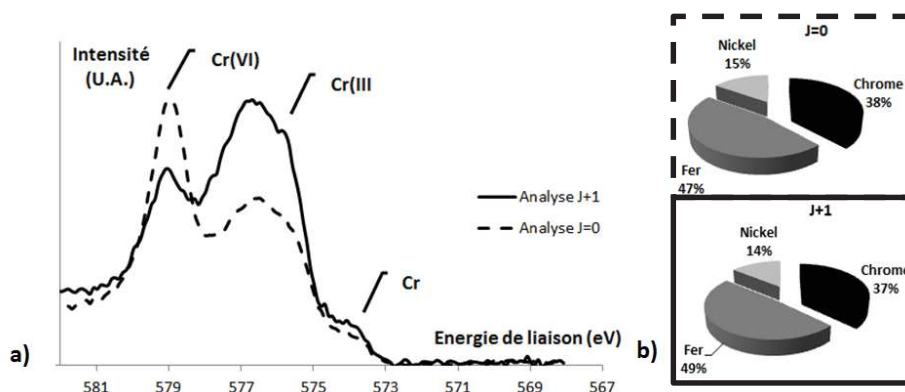


Figure 2.31 : (a) Comparaison de spectres de niveaux Zr-3d du chrome lors d'analyses XPS réalisées entre 567 et 582 eV et (b) quantification des différents constituants majoritaires à 24h d'intervalle lorsque l'échantillon a été conservé à l'air

Les spectres XPS réalisés laissent apparaître trois pics distincts à 574, 576 et 579 eV. Le pic à 574 eV correspond au chrome métallique, celui à 576 eV au Cr(III) [2.27] et celui à 579 eV est attribuable au Cr(VI) [2.28]. Lors du vieillissement de l'échantillon, la proportion de Cr(VI) diminue de 41 à 29%at. par rapport au chrome total. Parallèlement la proportion de Cr(III) augmente de 59 à 71%at. par rapport au chrome total. Cette évolution indique que l'oxyde de Cr(VI) formé est métastable et se réduit. Parallèlement, la proportion de chaque élément reste constante lors des deux analyses donc il n'y a pas de perte de matière et que la diminution de Cr(VI) coïncide avec l'augmentation de Cr(III) sur l'échantillon vieilli.

Par conséquent, il semble qu'une réaction s'effectue entre le Cr(VI) et le Cr(III) dans la couche d'oxydes. De plus, l'analyse du pic XPS caractéristique de l'oxygène situé entre 529 et 533 eV ne présente aucune évolution lors du vieillissement de l'échantillon (Annexe 2.10). Ainsi, la proportion oxyde/hydroxyde lors de la réduction du Cr(VI) en Cr(III) dans la couche d'oxydes est inchangée.

Des expériences complémentaires ont été réalisées sur la méthode de conservation d'un échantillon qui présente du Cr(VI) dans sa couche d'oxydes après prétraitement. L'objectif est de vérifier la stabilité de l'oxyde de Cr(VI) et comprendre la réaction de réduction (Tableau 2.19).

Tableau 2.19 : Evolution de la quantité de Cr(VI) par rapport au chrome total suivant la méthode de conservation d'un même échantillon déterminée par XPS

Moment de l'analyse	Cr(VI)/Cr _{total} (%at.)	Méthode de conservation
Analyse à t0	41	-
Analyse après 24h	29	Air (+24h)
Analyse après 28h	28	Sous ultra-vide (+4h)
Analyse après 42h	23	Sous ultra-vide (+14h)

La proportion en oxyde de Cr(VI) diminue au cours du temps quelle que soit la méthode de conservation. Il semble que la transformation soit irréversible et ne nécessite pas la présence d'oxygène. Finalement, l'oxyde de Cr(VI) présent dans la couche d'oxydes de l'acier 304L est métastable et la réaction de réduction du Cr(VI) en Cr(III) semble être liée à un comportement intrinsèque du matériau.

2.4.2.2. Variation individuelle des éléments avec l'angle

La Figure 2.32 illustre l'évolution du rapport $[\text{Fe, Cr, Ni}]_{\text{Métal}}/[\text{Fe, Cr, Ni}]_{\text{Oxyde}}$ pour des inclinaisons d'angle comprises entre 0 et 59°, tout élément confondu.

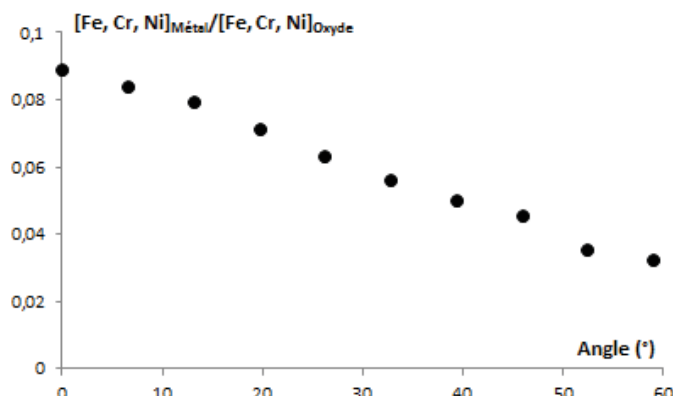


Figure 2.32 : Evolution du rapport Métal/Oxyde pour des inclinaisons d'angle comprises entre 0 et 59°

Le rapport métal/oxydes diminue lorsque l'angle augmente. Cette évolution provient du fait que l'analyse XPS se fait davantage sur la surface de l'échantillon lorsque l'angle augmente, ainsi les quantifications sont moins sensibles au substrat métallique et plus à la couche d'oxydes. Cette figure illustre le principe de l'analyse XPS à angle résolu développé en Annexe 2.9 et indique que l'échantillon ne connaît pas de forte hétérogénéité de distribution de ces éléments majoritaires.

Comme le Cr(VI) est métastable dans la couche d'oxydes les analyses d'XPS à angle résolu sont qualitatives. En effet, ces expériences prennent un certain temps (environ 4 heures) et la proportion d'oxydes Cr(VI)/Cr(III) évolue (en accord avec le Tableau 2.19). Néanmoins, la Figure 2.33 montre l'évolution des proportions des éléments constitutifs de la couche d'oxydes avec un angle compris entre 0 et 59°.

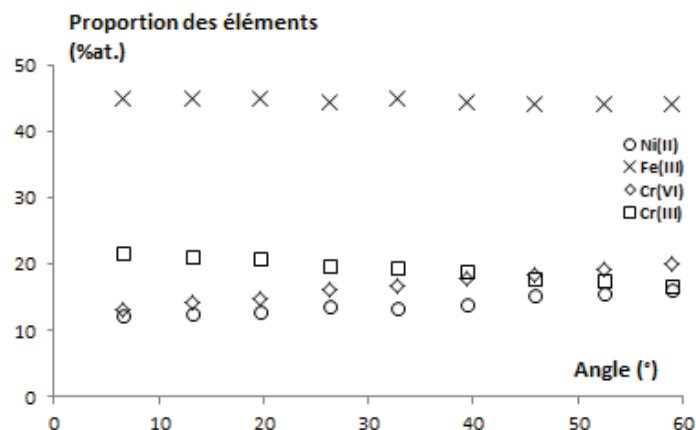


Figure 2.33 : Evolution des proportions des éléments constitutifs de la couche d'oxydes avec un angle compris entre 0 et 59°

Les proportions atomiques de Cr(VI) et de Ni(II) augmentent et coïncident avec une diminution du Cr(III) et la légère diminution du Fe(III) lorsque l'angle augmente. Les enrichissements constatés avec l'inclinaison de l'échantillon signifient que les oxydes de Cr(VI) et Ni(II) se trouvent préférentiellement en extrême surface. A contrario, le Fe(III) et le Cr(III) semblent se répartir de manière homogène dans le reste de la couche passive. L'accumulation de Ni(II) oxyde en extrême surface coïncide avec la présence de Cr(VI) et pourrait signifier une diffusion plus lente du nickel à travers la couche d'oxydes de Cr(VI).

Il a été constaté par plusieurs auteurs qu'un enrichissement en nickel métallique était visible à l'interface métal/oxyde [2.20, 2.25]. Cette conclusion n'a pas pu être vérifiée dans ces travaux car la proportion atomique en nickel métallique est insuffisante pour pouvoir être analysée (> 1%at.).

2.4.2.3. Spéciation chimique des éléments constitutifs majoritaires de la couche d'oxydes

Il est possible de proposer une spéciation chimique pour les éléments majoritaires constitutifs de la couche d'oxydes de l'acier 304L.

Pour le Chrome au degré d'oxydation +VI

Pour le Cr(VI), la spéciation envisagée sont soit les spinelles Cr(VI)-Ni et Cr(VI)-Fe, soit l'hydroxyde Cr(OH)₆ et/ou l'oxyde CrO₃.

- Lorsque l'acier 304L est immergé dans l'acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV) à 60 ou 90°C, les analyses XPS ont montré l'apparition de Cr(VI) dans la couche d'oxydes au bout de 6 heures d'immersion alors que le Ni(II) disparaît (Figure 2.24). Ces résultats réfutent l'hypothèse d'un spinelle Cr(VI)-Ni.
- Le Fe(III) est un élément toujours présent dans les couches d'oxydes. Néanmoins, le Cr(VI) semble se trouver en extrême surface alors que le Fe(III) diminue avec l'inclinaison de l'échantillon (Figure 2.33). Par conséquent, si le spinelle Cr(VI)-Fe(III) existe, il est minoritaire.
- Enfin, pour déterminer la présence de formes hydroxydes et/ou oxydes, il faut analyser le pic de l'oxygène à 530 eV présenté en Annexe 2.11. En effet, en présence d'hydroxyde un second pic devrait apparaître à 531 eV. Or le pic d'oxygène reste inchangé avec la variation de l'angle entre 0 et 59°. Cette absence d'évolution semble montrer que la forme chimique Cr(OH)₆ n'existe pas.

En conclusion, l'oxyde de Cr(VI) semble être majoritairement sous forme de CrO₃ et comme la forme chimique se conserve lors de la réaction de réduction de l'oxyde de chrome, l'équation suivante peut être proposée.



Pour le Fer

La spéciation chimique du fer n'a pas pu être déterminée à l'aide d'analyses XPS dans ces travaux. En effet, les variations des énergies de liaison ou de hauteur de pic ne sont pas suffisamment significatives pour pouvoir être exploitées. Néanmoins, il semblerait que sur les aciers austénitiques la forme majoritaire du Fe(III) soit Fe₂O₃ [2.24].

Pour le Nickel

La spéciation chimique du nickel est également difficile à identifier. En effet, dans les alliages le nickel est souvent associé à d'autres éléments sous forme de spinelles. Les différentes formes qu'il peut prendre sont :

- les spinelles Ni-Fe et Ni-Cr
- l'hydroxyde Ni(OH)₂
- l'oxyde NiO

Des auteurs ont récemment mis en évidence des spectres XPS au niveau électronique $2p_{3/2}$ de $Ni_{\text{métal}}$, $Ni(OH)_2$, $NiCr_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ [2.27]. Ces différentes formes chimiques sont différenciées à la fois par leurs énergies de liaison et par le rapport des hauteurs entre les pics de nickel oxyde (854-858 eV) et de nickel oxyde satellite (858-868 eV). Ainsi, Marchetti *et al.* déterminent que le $Ni_{\text{métal}}$ apparaît à 852,6 eV, $Ni(OH)_2$ à 856,2 eV, $NiCr_2O_4$ à 856,4 eV et $NiFe_2O_4$ à 855,3 eV. La Figure 2.34 montre l'analyse XPS du nickel et le tableau associé qui indique le rapport des hauteurs (Ni oxyde satellite/ Ni oxyde) expérimental et déterminé par Marchetti *et al.* pour $Ni(OH)_2$, $NiCr_2O_4$ et $NiFe_2O_4$.

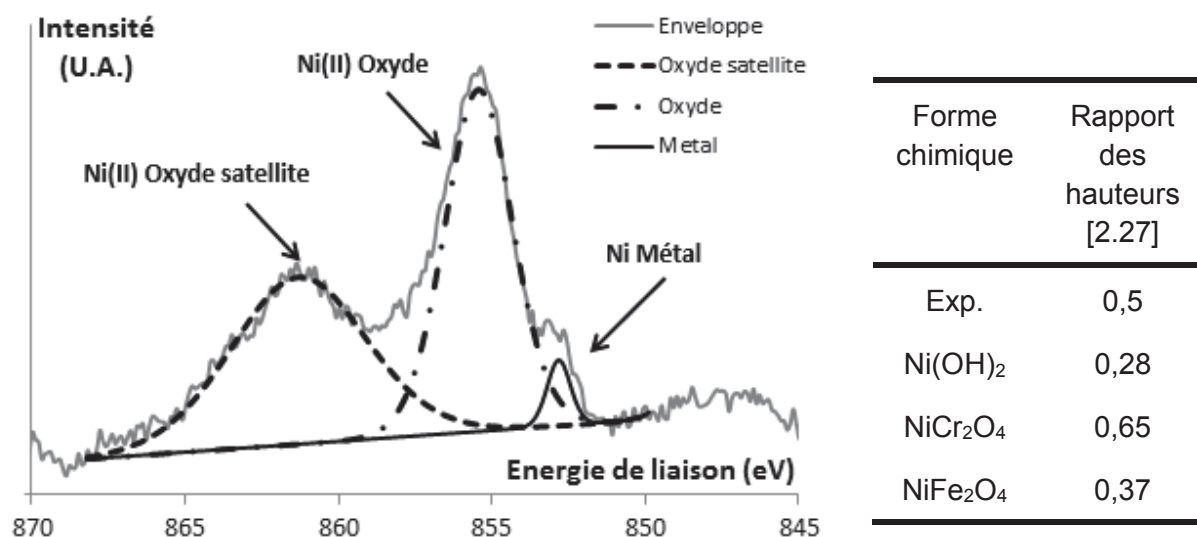


Figure 2.34 : Analyse XPS du nickel (provenant des expériences de prétraitement) et tableau indiquant le rapport des hauteurs (Ni oxyde/Ni oxyde satellite) expérimentales et déterminées par Marchetti *et al.* pour $Ni(OH)_2$, $NiCr_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ [2.27]

L'énergie de liaison du pic de nickel oxyde obtenue expérimentalement est de 0,5. Cette valeur est intermédiaire à celles déterminées dans la littérature pour les spinelles $NiCr_2O_4$ (0,65) et $NiFe_2O_4$ (0,37) et indique probablement que ces deux formes chimiques sont majoritaires. Le rapport des hauteurs déterminé expérimentalement est inférieur à la valeur reportée pour l'hydroxyde $Ni(OH)_2$. Ainsi, cette forme chimique semble minoritaire dans ces conditions. De plus, des auteurs ont travaillé sur des aciers austénitiques immergés en milieu acide sulfurique et ont déterminé une quantité de 2 %at. de $Ni(OH)_2$ en extrême surface par des analyses XPS [2.25]. Enfin, cette analyse XPS permet également d'écarter la forme chimique NiO puisque son énergie de liaison se trouve à 853,7 eV et aucun autre pic que le nickel métal n'apparaît à cette énergie de liaison. Les quantifications réalisées indiquent que le nickel métal se trouve dans des proportions déjà très faibles ($> 1\%$ at.), ainsi la présence de NiO n'est pas détectable.

Finalement, le nickel semble se présenter majoritairement sous la forme de spinelle $NiCr_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ et probablement en faible quantité sous la forme $Ni(OH)_2$.

2.4.3. Proposition d'un nouveau mécanisme de dissolution de la couche d'oxydes de l'acier 304L en milieu acide nitrique

La mise en évidence d'un oxyde de Cr(VI) transitoire pour différentes conditions expérimentales (température, concentration en HNO_3) et différents milieux (nitro-fluorhydrique, acide nitrique seul ou avec Ce(IV) ou V(V)) indique que cet oxyde semble apparaître dans le mécanisme de dissolution de la couche passive (Figure 2.35).

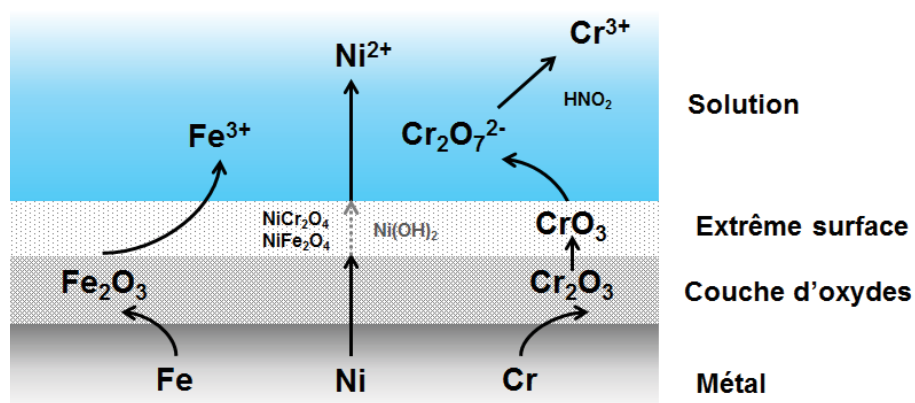


Figure 2.35 : Mécanisme de dissolution précédemment établi et amélioration proposée

Les principales améliorations par rapport à l'état des connaissances initial (Figure 2.29) apportées par nos expériences sont la présence d'un transitoire de Cr(VI) à l'extrême surface de la couche d'oxydes et la présence d'oxydes de nickel durant l'immersion dans l'acide nitrique. Cette figure illustre schématiquement les formes chimiques dans le mécanisme de dissolution, les équations des réactions d'oxydation sont développées dans la suite de ce paragraphe.

Nickel

Les observations expérimentales de plusieurs auteurs [2.20, 2.25] qui constatent un enrichissement en nickel métallique à l'interface métal/oxyde n'ont pas pu être vérifiées à cause de la faible proportion de métal analysé.

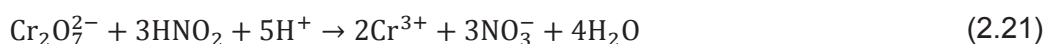
Bien que le mécanisme présenté sur la Figure 2.29 soit la plupart du temps exact (passage de Ni_(s) à Ni²⁺), les expériences réalisées ont mis en évidence la présence d'oxydes de nickel en extrême surface, majoritairement sous forme NiCr₂O₄ et NiFe₂O₄. Sur la Figure 2.35, le Ni(OH)₂ est présenté de couleur grise car sa présence est hypothétique et dans tous les cas minoritaire. Cette présence d'oxyde de nickel semble être liée à la présence d'oxydes de Cr(VI) en extrême surface également. Par conséquent, il est possible que la diffusion de nickel soit ralentie par la présence d'une couche homogène d'oxydes de Cr(VI) et que ce soit l'une des raisons pour que ces oxydes apparaissent sur les analyses.

Chrome

Le chrome contenu dans la couche d'oxydes sous forme de Cr₂O₃ semble s'oxyder en Cr(VI) sous la forme CrO₃ (équation (2.19)). Puis le CrO₃ situé en extrême surface est dissous en Cr₂O₇²⁻ dans la solution (forme chimique la plus stable thermodynamiquement dans un milieu acide nitrique) suivant l'équation (2.20).



Enfin sous l'effet de l'acide nitreux, le Cr₂O₇²⁻ est réduit en Cr³⁺ en accord avec l'équation (2.21).



Les observations expérimentales réalisées lors de ces travaux permettent de mieux comprendre le rôle du régime transitoire avec formation de Cr(VI) en extrême surface de la couche d'oxydes.

D'une part, les analyses XPS tendent à montrer que cet oxyde se forme avant que la composition chimique de la couche passive soit stable. D'autre part, les observations MEB réalisées périodiquement semblent indiquer que sa formation est liée à un léger marquage des grains (Annexe 2.12). Ainsi, il se pourrait que cette étape indique la transition entre le régime de corrosion homogène (dissolution) et le régime de corrosion intergranulaire.

Conclusion

Plus l'espèce qui contrôle le mécanisme de réduction est oxydante, plus la perte de la passivité de l'acier intervient rapidement. Cet aspect est en lien avec le potentiel de corrosion qui se déplace vers le domaine transpassif de l'acier et les vitesses de corrosion qui sont fortement augmentées. De plus, lorsque l'ion oxydant se réduit, il peut interagir avec la couche d'oxydes protectrice et modifier sa composition (incorporation du vanadium ou dépôt en surface).

La mise en évidence d'un transitoire avec formation d'un oxyde de Cr(VI) en extrême surface permet de mieux comprendre ce mécanisme et de proposer un schéma réactionnel de dissolution de la couche d'oxydes de l'acier 304L en milieu acide nitrique.

Enfin, la présence de ce transitoire coïncide avec un marquage des grains et semble être un indicateur de la perte progressive de la passivité et donc la transition vers un régime de corrosion intergranulaire où la composition chimique de la couche d'oxydes semble être stable.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'étude de la cinétique électrochimique en solution des ions oxydants (Pu, Ce) en milieu acide nitrique sur électrode inerte (or, platine ou carbone vitreux) permet de mieux appréhender le milieu et les réactions électrochimiques qui peuvent s'y dérouler. Dans un premier temps, un montage électrochimique à trois électrodes dans un réacteur de « grand » volume (80 mL) a été nucléarisé et les courbes I-E obtenues en actif et en inactif sont reproductibles, ce qui permet de pouvoir comparer les résultats sans aucun biais. L'électrochimie couplée à la spectroscopie UV-visible a permis de mettre en évidence l'oxydation du Pu(IV) en Pu(V) qui n'était pas encore identifiée dans cet électrolyte. Le schéma réactionnel semble indiquer que l'échange électronique est couplé à une réaction chimique qui diminue l'intensité enregistrée sur les courbes I-E (dismutation, oxydation par l'acide nitrique et/ou formation de liaisons oxygènes). Puis, le comportement électrochimique des couples redox Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) a été étudié et les constantes thermodynamiques et cinétiques ont été déterminées pour différentes conditions de température et de concentration en acide nitrique. Les valeurs du potentiel standard apparent du couple Pu(IV)/Pu(III) et du coefficient de diffusion du Pu(IV) déterminées en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C sont identiques aux données de la littérature et confirment le protocole utilisé. Les évolutions de ces constantes thermodynamiques et cinétiques ont pu être déterminées jusqu'à une concentration d'acide nitrique de 4 mol/L et une température allant jusqu'à 90°C. Cependant, des limites intrinsèques à l'étude électrochimique du plutonium en milieu acide nitrique ne permettent pas d'acquérir des données représentatives du milieu de dissolution. Par conséquent, un analogue chimique non radioactif est également étudié de façon paramétrique pour déterminer des lois et transposer les évolutions. Ainsi, le couple Ce(IV)/Ce(III) permet d'estimer les potentiels standard apparents des couples Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) sur une large gamme de concentration en acide nitrique (1 à 7 mol/L) et de température (25 à 90°C). Cette analogie semble indiquer que la complexation des espèces est similaire. De même, le coefficient de diffusion du Pu(VI) peut être déterminé pour une concentration en acide nitrique comprise entre 1 et 7 mol/L à 25°C grâce au coefficient de diffusion du Ce(IV). L'ensemble de ces résultats constitue une première étape dans la modélisation électrochimique des cinétiques réactionnelles de ces processus cathodiques en milieu acide nitrique qui s'articulera autour des lois de Butler-Volmer et Fick. La modélisation d'un couple « modèle » comme le Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide nitrique peut être un préambule à des modélisations plus complexes comme celle du couple Pu(V)/Pu(IV).

L'étude du comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique en présence d'ions oxydants contribue à l'établissement d'un mécanisme de corrosion intégrant les interactions matériau-milieu vis-à-vis de ces espèces oxydantes. Une première étude électrochimique permet de comparer le mécanisme de réduction du Pu(VI) et du Ce(IV). Il apparaît qu'avec les concentrations des espèces oxydantes utilisées, le Pu(VI) et le Ce(IV) ont des mécanismes de corrosion différents. En effet, le Ce(IV) est limité par la diffusion tandis que le Pu(VI) a un contrôle électronique ou mixte. Les courbes I-E obtenues en actif ne permettent pas de déterminer quel type de mécanisme de corrosion s'applique pour le Pu(VI) (Figure I.1) car l'augmentation du potentiel et celle de la vitesse de corrosion peuvent provenir de l'effet de l'espèce oxydante mais aussi de la production d' HNO_2 engendrée par la présence de Pu(VI). Les produits de corrosion libérés de manière irréversible lors du processus de corrosion ne semblent pas avoir d'influence sur le mécanisme de corrosion (à des concentrations usuellement rencontrées dans le milieu de dissolution), que la réduction soit contrôlée par l'espèce oxydante (réduction du Ce(IV)) ou l'acide nitrique. Par conséquent, leurs interactions avec le milieu ou le matériau n'ont pas à être pris en compte dans le mécanisme de corrosion (en première approximation). Cette étude a également permis de mettre en évidence la formation d'un complexe 1.Cr(III)-3.Ce(IV) qui inhibe la réduction du Ce(IV) à la fois sur électrode inerte et sur acier 304L. Les essais gravimétriques couplés aux

différentes techniques d'analyses en présence de Ce(IV) ont montré la présence de pénétrations intergranulaires dans toutes les conditions d'essais retenues. L'application du modèle SCIANS sous ces deux formes (analytique et géométrique) concorde et permet de déterminer des vitesses de corrosion fiabilisées à long terme ainsi que des lois empiriques d'évolution. Les analyses périodiques de la composition chimique de la couche d'oxydes (XPS) mettent en évidence un lien entre la perte progressive de la passivité et la présence d'un transitoire d'oxyde de Cr(VI) dans la couche passive. Ce transitoire apparaît également dans d'autres conditions expérimentales sur acier 304L en milieu acide nitrique et semble être un indicateur de la perte progressive de la passivité, et donc de la transition vers un régime de corrosion intergranulaire où la composition chimique de la couche d'oxydes semble être stable. Des analyses supplémentaires permettent de contribuer à la connaissance du mécanisme de dissolution.

Finalement, la présence d'ions oxydants en milieu acide nitrique a un effet sur la corrosion de l'acier 304L. Il est donc nécessaire de :

- Maitriser leurs degrés d'oxydation (présence d'agent réducteur)
- Limiter leurs concentrations
- Adapter l'équipement (surépaisseur ou autres matériaux)
- Déterminer et incorporer un inhibiteur de corrosion

Le présence de Pu(VI) augmente la vitesse de corrosion et déplace le potentiel de corrosion vers le domaine transpassif de l'acier. Néanmoins, il ne semble pas que ce soit l'espèce oxydante du milieu de dissolution la plus néfaste pour les équipements de structures. En effet, d'autres ions oxydants comme le Np(VI) semblent plus susceptibles de contrôler le mécanisme de corrosion malgré sa faible concentration dans le milieu.

Bibliographie

Chapitre 1 : Etude de la cinétique électrochimique

- [1.1] : M. Morell, Mémoire diplôme d'ingénieur CNAM Languedoc- Roussillon « Etude d'un substitut du plutonium pour la désextraction réductrice dans des contacteurs à faible temps de séjour », 1998.
- [1.2] : D. Bregiroux, Thèse de doctorat de l'université de Limoges « Synthèse par voie solide et frittage de céramique à structure monazite », 2005.
- [1.3] : E. Tcharkhtchi, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie « Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud ». 2014.
- [1.4] : D. Sicsic, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie « Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré. », 2011.
- [1.5] : F. Balbaud, Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie « Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable Z3 CN 18.10 en présence de condensats nitriques », 1998.
- [1.6] : J.P. Schosger : Thèse Institut National Polytechnique Toulouse « Contributions à la connaissance du comportement de l'acier Z3 CN 18-10 dans l'acide nitrique concentré, chaud et confiné », 1996.
- [1.7] : R. Lange, Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie « Phénomène de couplage acier 304L-platinoïdes dans les milieux de dissolution des combustibles usés » 2012.
- [1.8] : J.B. Joshi, V.V. Mahajani, V.A. Juvekar, Chem. Eng. Commun., 33 (1985) p.1-92.
- [1.9] : K. Vetter, Z. Phys. Chem., 194 (1950) p.199-206.
- [1.10] : K. Vetter, Z. Phys. Chem., 194 (1950) p.284-296.
- [1.11] : K. Vetter, Z. Elektrochem., Bunsenges. Physic. Chem., 63 (1959) p.1189-1191.
- [1.12] : G. Schmid, Z. Elektrochem., Bunsenges. Physic. Chem., 63 (1959) p.1183-1188.
- [1.13] : G. Schmid, J. Delfs, Z. Elektrochem., Bunsenges. Physic. Chem., 63 (1959) p.1192-1197.
- [1.14] : G. Schmid, Z. Elektrochem., Bunsenges. Physic. Chem., 65 (1961) p.531-534.
- [1.15] : G. Schmid, G. Krichel, Z. Elektrochem., Bunsenges. Physic. Chem., 68 (1964) p.677-688.
- [1.16] : G. Schmid, M. A. Lobeck, Z. Elektrochem., Bunsenges. Physic. Chem., 73 (1969) p.189-199.
- [1.17] : V. P. Razygraev, M. V. Lebedeva, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 50(7) (2014) p.833-840.
- [1.18] : V. P. Razygraev, M. V. Lebedeva, S. A. Kabakchi, E. Yu. Ponomareva, R. S. Balovneva, L. P. Lobanova, Zh. Prikl. Khim., 61 (1) (1988) p.71-79.
- [1.19] : M. Lemaire, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse « Optimisation des conditions opératoires de production de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique d'acide nitrique », 1996.
- [1.20] : V. P. Razygraev, M. V. Lebedeva, E. Yu. Ponomareva, R. S. Balovneva, Zh. Prikl. Khim., 26 (1) (1990) p.54-60.
- [1.21] : J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss, The Chemistry of the actinide elements Vol. 1, Chapman and Hall, London, 1986, ISBN 0-412-10550-0.
- [1.22] : C. Musikas, J.H. Burns, "Transplutonium (Proceeding of the 4th Internationaltransplutonium symposium, Baden-Eladen)" North Holland Publishing Co. Amsterdam - Oxford.American Elsevier Publishing Co. New-York, 1975, p.237.

- [1.23] : S. Kihara, Z. Yoshida, H. Aoyagi, K. Maeda, O. Shirai, Y. Kitatsuji, Y. Yoshida, *Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, 71 (1999) p.1771-1807.
- [1.24] : CEA e-DEN (monographie de la DEN), *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, ed. Le Moniteur, 2008.
- [1.25] : R. J. Lemire, J. Fuger, H. Nitsche, P. Potter, M. H. Rand, J. Rydberg, K. Spahiu, J. C. Sullivan, W. J. Ullman, P. Vitorge, H. Wanner, *Chemical Thermodynamics 4: Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*. 2001: OECD - Nuclear Energy Agency.
- [1.26] : S. Y. Kim, T. Asakura, Y. Morita, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295 (2013) p.937-942.
- [1.27] : H. M. Steele, D. Guillaumont, P. Moisy, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry A*, 117 (2013) p.4500-4505.
- [1.28] : S. Georgette, S. Picard, C. Bouyer, *et al.*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 727 (2014) p.163-170.
- [1.29] : S. Casadio, F. Orlandini, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 33 (1971) p.212-215.
- [1.30] : A. G. Wain, The potential of the Pu(III)-Pu(IV) couple in nitric acid solution and equilibrium constants for the nitrato complexes of Pu(IV), U. K. Atomic Energy.
- [1.31] : J.P. Moulin, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie « Cinétique des réactions d'oxydoréduction du neptunium en solution acide nitrique, oxydation du neptunium(IV) en neptunium(V) et oxydation du neptunium(V) en neptunium(VI) par l'acide nitrique, catalysées par l'acide nitreux », 1977.
- [1.32] : Jesse M. Cleveland, *Chemistry of Plutonium (Nuclear science and technology series)*, Amer Nuclear Society, 1979.
- [1.33] : P. Tkac, M. Precek, A. Paulenova, *Inorg. Chem.*, 49 (2009) p.11935-11944.
- [1.34] : X. Croze, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie « Comportement redox du couple Pu(IV)/Pu(III) en milieu acide nitrique. Spéciation des ions Pu(IV) en milieu acide nitrique », 2010.
- [1.35] : Y. Maeda, K. Sato, R. Ramaraj, T.N. Rao, D.A. Tryk, A. Fujishima, *Electrochimica Acta* (1999) p.3441-3449.
- [1.36] : Y. Wei, B. Fang, T. Arai, M. Kumagai, *J. Appl. Electrochemistry*, 35 (2005) p.561-566.
- [1.37] : T. Vijayarathi, D. Velayutham, M. Noel, *J. Appl. Electrochemistry*, 31 (2001) p.979-986.
- [1.38] : A. Paulenova, S.E. Creager, J.D. Navratil, Y. Wei, *J. Power Sources*, 109 (2002) p.431-438.
- [1.39] : B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, M. Kumagai, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) p.3971-3976.
- [1.40] : H. Randle, T. Kuhn, *J. Chem. Soc.*, 79 (1983) p.1741-1756.
- [1.41] : J.M. Nzikou, M. Aurousseau, F. Lapique, *J. Appl. Electrochemistry*, 25 (1995) p.967-972.
- [1.42] : P. Kiekens, L. Steen, H. Donche, E. Temmerman, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) p.841.
- [1.43] : E. Wadsworth, F.R. Duke, C.A. Gaetz, *Analytical Chemistry*, 29 (1957) p.828.
- [1.44] : F. H. David, B. Fourest, *New J. Chem.*, 21 (1997) p.167-176.
- [1.45] : C. E. Plock, Anodic Voltametric determination of Plutonium, *Analytica Chimica Acta*, 49 (1970) p.83-87.
- [1.46] : J. Clavilier (1999) Dedicated to Dr. J. Clavilier on the occasion of his retirement from Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale du CNRS, *J. of Electroanalytical Chemistry*, 461-462 and 467, Elsevier.
- [1.47] : M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, 1963, Ed Gauthier-Villars & C^{ie}.

[1.48] : A. Quemet, Thèse de Doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne « Contribution à la compréhension des réactions ions gaz dans les cellules de collision-réaction des ICP-MS : Application à la résolution d'interférences isobariques et poly-atomiques », 2012.

Chapitre 2 : Corrosion

[2.1] : P. Fauvet, F. Balbaud, R. Robin, Q.-T. Tran, A. Mugnier, D. Espinoux, Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants, Journal of Nuclear Materials, 375 (2008) p.52-64

[2.2] : F. Balbaud, Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie « Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable Z3 CN 18.10 en présence de condensats nitriques », 1998.

[2.3] : Y. Manidren, D. Espinoux, Note technique DRCP/SE2A/2004/02, Février 2004.

[2.4] : J.P. Schosger, Thèse Institut National Polytechnique Toulouse « Contributions à la connaissance du comportement de l'acier Z3 CN 18-10 dans l'acide nitrique concentré, chaud et confiné » 1996.

[2.5] : M. Ozawa, O. Yamamura, K. Gonda, J. of Nuclear Science and Technology, 22 (1985) p.68-69.

[2.6] : J.G. Shah, P.S. Dhami, P.M. Gandhi, P.K. Wattal, Decontamination of alpha contaminated metallic waste by cerium IV redox process, Barc Newsletter, issue no. 328, sep.-oct. 2012.

[2.7] : J.P. Caire, F. Laurent, S. Cullie, F. Dalard, J.M. Fulconis, H. Delagrangé, J. of Applied Electrochemistry, 33 (2003) p.703-708.

[2.8] : G. Sanchez, Corrosion des aciers inoxydables par les solutions acid nitrique-cérium(IV) et les solutions nitro-fluorhydriques, NT SCECF/LECR 96-113, 1996.

[2.9] : G. Sanchez, D. Mas, « Corrosion des aciers inoxydables de l'usine UP1 par les solutions HNO₃-Ce(IV) et HNO₃-HF, Essais de sensibilité » RT SCECF 425, 1997.

[2.10] : G. Sanchez, D. Mas « Mise au point en inactif de solutions de décapage pour la décontamination des matériaux de l'usine UP1. Essais paramétriques de corrosion d'aciers inoxydables par les solutions acide nitrique-cérium(IV) et les solutions nitro-fluorhydriques » RT SCECF 411, 1996.

[2.11] : Rapport DCA/SECE/SECAE/72100, 1972.

[2.12] : C.A. Brown, M.A. Pavlosky, T.E. Westre, Y. Zhang, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) p.715.

[2.13] : D. Sicsic, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie « Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré. » 2011.

[2.14] : D. Ritti, B. Fieulaine, I. Le Garreres « *Dosage des nitrites et des nitrates dans des solutions d'acide nitrique* », 1999, CEA/DTA.

[2.15] : N. Larabi-Gruet, E. Buravand, B. Gwinner, R. Robin, P. Fauvet « Redox potential evolution of nitric species and plutonium in HNO₃-HNO₂ system » ECS Transactions, 41 (27) (2012) p.57-66.

[2.16] : I.D. Nickson, C. Boxall, A. Jackson, G.O. Whillock, Materials Science and Engineering, 9 (2010) 012011.

[2.17] : N. Gruet, J.L. Courouau, D. Mas, V. Lorentz, R. Robin, V. Pivetaud, J. Patru, RT DPC/SCCME 09-776-A, 2009.

[2.18] : A. Fallet, RT DPC/SCCME 14-887-A, 2014.

[2.19] : E. Tcharkhtchi, Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie « Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud » 2014.

[2.20] : B. Gwinner, M. Auroy, V. Bague, Revue de métallurgie, 107 (2010) p.441-443

- [2.21] : V. Bague, S. Chachoua, Q.T. Tran, P. Fauvet, Journal of Nuclear Materials, 392 (2009) p.396–404.
- [2.22] : P. Lagoutharis, O. Geneve, RT DPC/SCCME 13-870-A, 2013.
- [2.23] : R. Lange, Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie « Phénomène de couplage acier 304L-platinoïdes dans les milieux de dissolution des combustibles usés » 2012.
- [2.24] : D. Landolt, Passivité des métaux; In: Landolt D, editor. Corrosion et chimie de surface des métaux, 1993.
- [2.25] : P. Marcus, V. Maurice, Pennington : Electrochemical Society Inc; 1998.
- [2.26] : A. Prevost, rapport interne, 2013.
- [2.27] : L. Marchetti, F. Miserque, S. Perrin, M. Pijolat, Surface Interface Anal. 47 (2015).
- [2.28] : X. Li, J. Cao, W. Zhang, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) p.2131-2139
- [2.29] : B. Laurent, rapport interne, 2015.
- [2.30] : M. Souici, Mémoire de magister de l'université Mentouri Constantine « Influence de l'hydrogène sur le comportement du nickel pur (Ni) et de ses alliages », 2007.
- [2.31] : M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, 1963, Ed Gauthier-Villars & C^{ie}.

Annexe 3 : Etude de la physicochimie du milieu binaire HNO₃-H₂O

- [3.1] : G.N. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 35 (1913) p.1.
- [3.2] : Colloque SFGP, « Groupe de travail thermodynamique – Les électrolytes » 13 juin 2012, Ecole des Mines, Paris.
- [3.3] : P. Debye, E. Hückel, Phys. Z., 24 (1923) p.185.
- [3.4] : R.H. Stokes, R.A. Robinson, Electrolytes Solutions, Butterworths Scientific Publications, 2nd Edition, London, 1970.
- [3.5] : W.J. Hamer, Y.U. Wu J. Phys. Chem. Ref. Data, 1 (1972) p.1047
- [3.6] : R.H. Stokes, R.A. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) p.1870.
- [3.7] : R.H. Stokes, R.A. Robinson, J. Sol. Chem., 2 (1973) p.173.
- [3.8] : H.A.C. McKay, Trans. Farad. Soc., 52 (1956) p.1568.
- [3.9] : H.S. Harned, B.B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, 3^{ème} édition, Reinhold Pub. Co., New York, (1963) p.7
- [3.10] : K.S. Pitzer, L. Brewer, Revised Ed. "Thermodynamics" by G.N. Lewis et M. Randall, McGraw Hill, New York, 1961.
- [3.11] : M.A. Ryazanov, V.M. Vdovenko, Radiokhimiya, 7 (1965) p.39.
- [3.12] : A.B. Zdanovskii, Trudy Solyanoi Laboratorii Akad. Nauk. SSSR, 6 (1936) p.1.
- [3.13] : R.H. Stokes, R.A. Robinson, J. Phys. Chem., 70 (1966) p.2126.
- [3.14] : W. Davis, H.J. DeBruin, J. Phys. Chem., 69 (1965) p.1904.
- [3.15] : J. Ly, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie « Contribution à la modélisation des systèmes d'extraction liquide-liquide, application à l'extraction de nitrates métalliques par le phosphate de tributyle en milieu nitrique », 1984.
- [3.16] : Rapport SGN "Propriétés physique relatives à l'acide nitrique", BC/PP-CM n°187806 (1979)
- [3.17] : F. Balbaud, Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie « Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable Z3 CN 18.10 en présence de condensats nitriques », 1998.

- [3.18] : P. Wang, A. Anderko, R.D. Young, *Fluid Phase Equilibria*, 226 (2004) p.71-82.
- [3.19] : N. Charrin, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie « Contribution à la caractérisation de l'écart à l'idéalité des solutions concentrées d'électrolyte, application aux cas des nitrates de plutonium et uranium (IV) » 1999.
- [3.20] :O. Redlich, W.E. Gargrave, W.D. Krostek, *I&EC Fundamentals*, 7 (1968) p.211-214.
- [3.21] :C.L. Burdick, E.S. Freed, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43 (1921) p.518.
- [3.22] : A. Potier *Ann. Faculté. Sci. Univ. Toulouse Sci. Math. Sci. Phys.*, « Etude des propriétés thermodynamiques des systèmes eau-acide nitrique et peroxyde d'azote-acide nitrique » 20 (1956) p.1-98.
- [3.23] : M.R. Vandony, M. Laudy, *J. Chim. Phys.*, 49 (1952) p.99.
- [3.24] :R. Flatt, F. Benguerel, *Helvetica Chimica Acta*, 45 (1962) p.1765.
- [3.25] :J.L. Clavelin, P. Mirabel, *J. Chim. Phys.*, 76 (1979) p.533.
- [3.27] :R. Haase, K.H. Dückers, H.A. Küppers, *Ber. Bun. Physik. Chem.*, 69 (1965) p.97.
- [3.28] :F. Hartmann, P. Rosenfeld, *Z. Phys. Chem.*, 164 (1933) p.377.
- [3.29] :I.N. Tang, H.R. Munkelwitz, J.H. Lee, *Atmospheric Environment*, 22 (1988) p.2579.
- [3.30] :M.A. Yakimov, V.Y. Mishin, *Radiokhimiya*, 6 (1964) p.543.
- [3.31] :W.C. Sproesser, G.B. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 43 (1921) p.1782-1787.
- [3.32] :Handbook of chemistry and physics 69th edition, ed. C. press, 1988-1989.
- [3.33] :T.W. Richards, A.W. Rowe, *J. Am. Chem. Soc.*, 43 (1921) p.770-796.
- [3.34] :S.M. Naudé, *Z. Phys. Chem.*, 135 (1928) p.209-236.
- [3.35] : P.M. Prétat, *Mem. Poudres*, 24 (1930) p.119-136.
- [3.36] : O. Enea, P. P. Singh, E. M. Woolley, K. G. McCurdy, L. G. Hepler, *J. Chem. Thermodynamics*, 9 (1977) p.731-734.
- [3.37] :M. Berthelot, *Compt. Rend.*, 78 (1874) p.769-777.
- [3.38] :W.R. Forsythe, W.F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) p.48-61.
- [3.39] :K.P. Mishchenko, *Physikalische-Chemische, Tabellen 5* ; Landolt-Bornstein ; Springer : Berlin 1931; 2ndsuppl 1657.
- [3.40] :K.P. Mishchenko, A.M. Ponomareva, *Zh. Fiz. Khim.*, 26 (1952) p.998-1006.
- [3.41] :S.A. Stern, J.T. Mullhaupt, "The physicochemical properties of pure nitric acid" p.1959.
- [3.42] :S.L. Clegg, P. Brimblecombe, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) p.5369-5380.
- [3.43] :G.L. Wilson, F.D. Miles, *Trans. Faraday Soc.*, 36 (1940) p.356-363.
- [3.44] :A. Ruas, P. Pochon, J.P. Simonin, Ph. Moisy, *Dalton Trans.*, 39 (2010) p.10148-10153.
- [3.45] :G.C. Hood, C.A. Reilly, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) p.127-130.
- [3.46] : A.A. Krawetz, Thèse de doctorat Université de Chicago « A raman spectral study of equilibria in aqueous solutions of nitric acid » 1961.
- [3.47] : N. Minogue, E. Riordan, J.R. Sodeau, *J. Phys. Chem.*, 107 (2003) p.4436-4444.
- [3.48] :H.I. Stonehill, *J. Chem. Soc.*, (1943) p.647.
- [3.49] :A.K. Covington, J.E. Prue, *J. Chem. Soc.*, (1957) p.1567.
- [3.50] : D. R. Stull, H. Prophet, *JANAF Thermodynamic Tables*, NSRDS-NBS-37, U.S Government Printing Office: Washington DC, 1971.

Annexe 1.1 : Evolution de la spéciation du Pu(IV) en milieu HNO_3 5 mol/L en fonction de la concentration en nitrate [1.28]

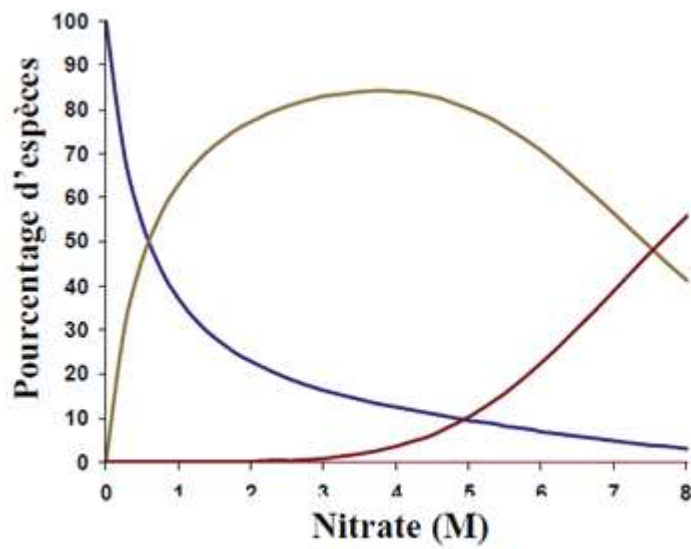


Figure 1.1.1 : Evolution de la spéciation du Pu(IV) en milieu HNO_3 5 mol/L en fonction de la concentration en nitrate. Pu^{4+} (bleu), $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^+$ (orange) et $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ (rouge) [1.28]

Annexe 1.2 : Constantes thermodynamiques et cinétiques du couple redox Ce(IV)/Ce(III) en milieu H₂SO₄

La Figure A1.2.1 montre la variation du potentiel standard apparent du couple Ce(IV)/Ce(III) en fonction de la concentration en acide sulfurique à 25°C.

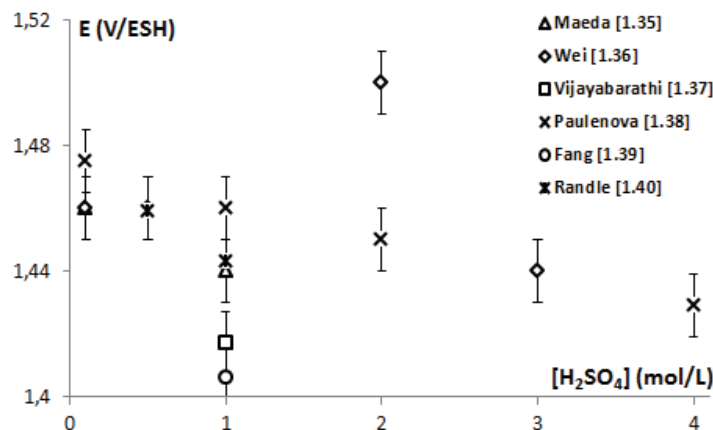
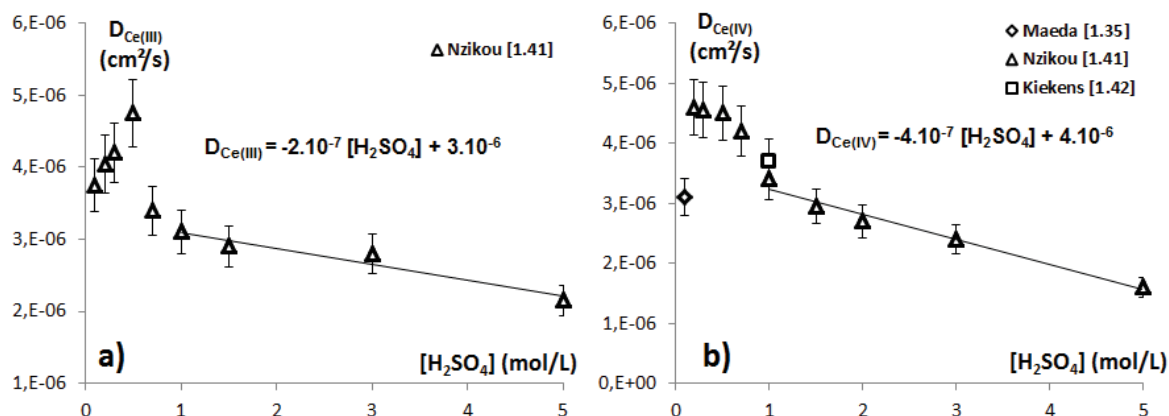


Figure A1.2.1 : Evolution du potentiel mesuré tiré de la littérature en fonction de la concentration en acide sulfurique à 25°C

Le potentiel standard apparent diminue lorsque la concentration en acide sulfurique augmente. Cette variation est cohérente avec l'évolution de la complexation en milieu acide sulfurique. Néanmoins, il apparaît une disparité des mesures d'une étude à l'autre qui ne correspond pas à l'incertitude des mesures liées aux techniques électrochimiques utilisées (± 10 mV).

La Figure A1.2.2 montre la variation du coefficient de diffusion du Ce(IV) (a) et du Ce(III) (b) avec la concentration en acide sulfurique à 25°C.



Figures A1.2.2 (a) et (b) : Evolution des coefficients de diffusion du Ce(III) (a) et du Ce(IV) (b) avec la concentration en H₂SO₄ à 25°C

Ces figures montrent que les coefficients de diffusion du Ce(IV) et du Ce(III) dans H₂SO₄ sont du même ordre de grandeur et présentent la même évolution : ils diminuent lorsque la concentration en acide sulfurique augmente (entre 0,5 et 5 mol/L). Une décroissance linéaire est observée entre 1 et 5 mol/L dans les deux cas et des lois empiriques peuvent être déterminées. La différence de pente observée dans la variation du coefficient de diffusion du Ce(IV) et du Ce(III) coïncide avec la différence de complexation des espèces (le Ce(IV) est plus complexé que le Ce(III) donc la pente de D_{Ce(IV)} est plus élevée que celle de D_{Ce(III)}).

Annexe 1.3 : Montages expérimentaux

Toutes les mesures électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat (VSP/Biologic). Le montage électrochimique ($V = 100\text{ mL}$) est composé de trois électrodes. La température est régulée par une plaque chauffante (Marcoule) ou un thermocryostat (LAUDA - Saclay) et est contrôlée à l'aide d'un thermomètre. Le montage expérimental sous sorbonne (Saclay) est présenté sur la Figure A1.3.1 et celui analogue en boîte à gants dépressurisée (Marcoule) sur la Figure A1.3.2.

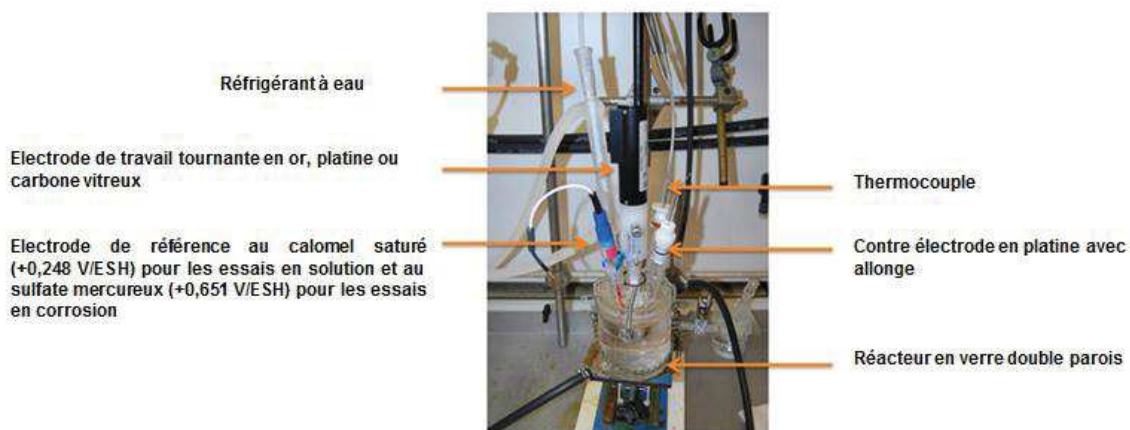


Figure A1.3.1 : Dispositif expérimental dédié à l'électrochimie à Saclay

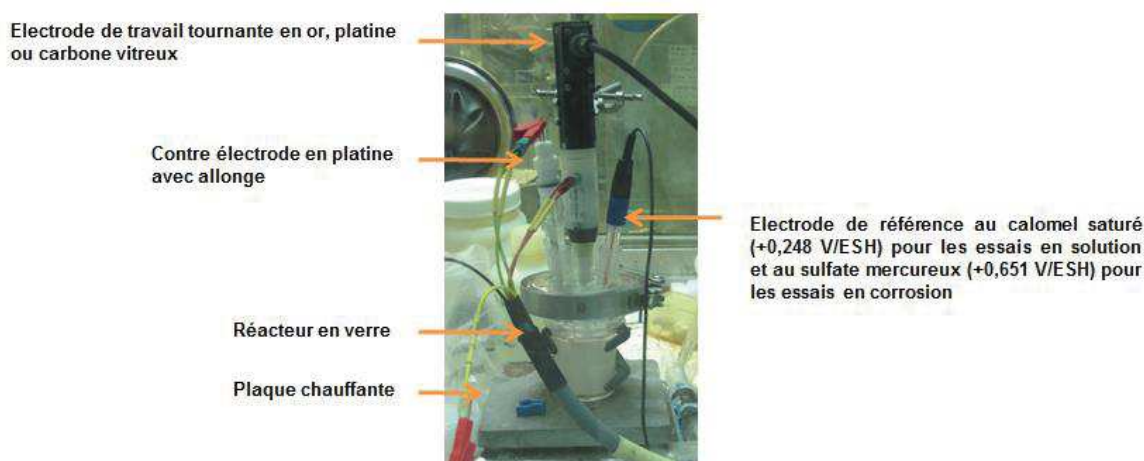


Figure A1.3.2 : Dispositif expérimental dédié à l'électrochimie à Marcoule

L'électrode de travail est un disque tournant (Radiometer ED101) asservie à une unité de contrôle (Radiometer CTV101) pour appliquer une consigne sur la vitesse de rotation de l'électrode (ω). Les embouts adaptables à l'électrode de travail sont en platine (Radiometer A35T452; $S=0,031\text{ cm}^2$ et $S=0,196\text{ cm}^2$), or (Radiometer A35T110; $S=0,031\text{ cm}^2$) ou carbone vitreux (Radiometer A35T090 $S=0,071\text{ cm}^2$). L'électrode de référence est protégée de la solution par une triple-allonge pour des températures supérieures à 60°C afin de diminuer la température de la solution au contact de l'électrode pour ne pas la détériorer et de minimiser au maximum le potentiel de jonction généré par ce type de montage. Cette dernière est remplie respectivement d'une solution d'acide nitrique (à la même concentration que la solution), KNO_3 (saturé) et KCl (saturé). Enfin, la contre électrode en platine est placée dans un compartiment séparé afin d'éviter toute pollution du signal électrochimique. Ce compartiment est rempli avec une solution d'acide nitrique de même concentration que la solution.

Annexe 1.4 : Choix du matériau d'électrode de travail inerte

Le domaine de potentiel étudié se situe entre 0 et 2 V/ESH. Tous les matériaux d'électrode inerte (or, platine et carbone vitreux) peuvent être utilisés mais l'or et le platine sont des métaux qui sont susceptibles de former des oxydes au contact de milieux très oxydants :

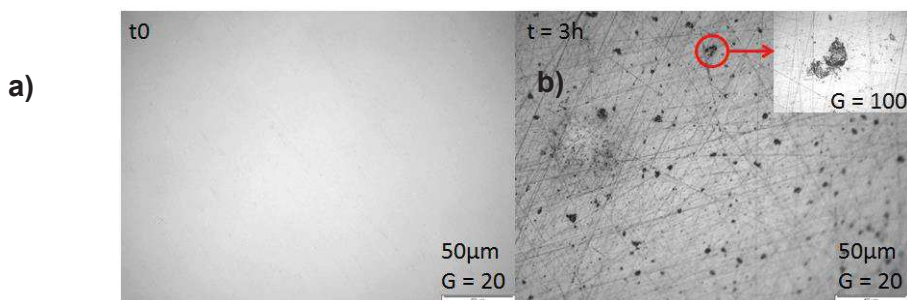
- $E^0(\text{Pt}/\text{PtO}_x) = 0,980 \text{ V}$ dans l'eau à 25°C [1.47]
- $E^0(\text{PtO}_2/\text{PtO}_3) = 1,750 \text{ V}$ dans l'eau à 25°C [1.47]
- $E^0(\text{Au}/\text{Au}_x\text{O}_y) = 1,461 \text{ V}$ dans l'eau à 25°C [1.47]

Il apparaît que le potentiel standard du couple Ce(IV)/Ce(III) ($E^0(\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}) = 1,7 \text{ V}$ dans l'eau à 25°C [1.47]) est supérieur au potentiel nécessaire à la formation des oxydes d'or et de platine. Ainsi, les électrodes de travail peuvent s'oxyder dans la gamme de potentiel d'intérêt et entacher la courbe I-E. Par conséquent, les électrodes en platine et or ne seront pas utilisées pour l'étude du couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide nitrique qui sera effectué à une électrode de carbone vitreux (en utilisant des précautions particulières décrites ultérieurement).

L'étude des couples redox du plutonium peut être réalisée à une électrode d'or ou de platine. Bien que le platine forme des oxydes à des potentiels limites du domaine d'expertise, il est possible de les stabiliser en milieu acide nitrique 1 mol/L à 25°C. L'électrode de platine peut alors être utilisée dans ce milieu à condition que les oxydes formés ne soient pas réduits (protocole décrit dans la suite de cette annexe). Pour des raisons inconnues, l'électrode en carbone vitreux n'est pas stable en milieu acide nitrique en présence de plutonium et n'enregistre aucun courant.

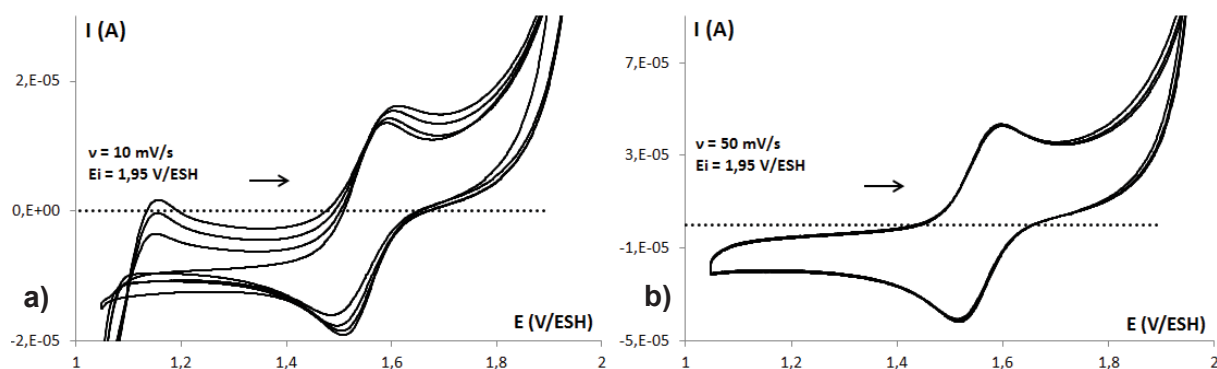
Précautions à prendre pour utiliser l'électrode de carbone vitreux en milieu acide nitrique :

L'électrode en carbone vitreux (GCE) n'est pas un métal et ne présente pas les problèmes d'oxydation de l'or et du platine. Cependant, bien qu'elle ne soit pas oxydable, son utilisation dans des milieux acide nitrique s'avère délicate. En effet, elle se dénature au cours du temps dans des milieux concentrés (9 mol/L) comme le montre les observations réalisées à l'aide d'un microscope optique (Figures A1.4.1 (a) et (b)).



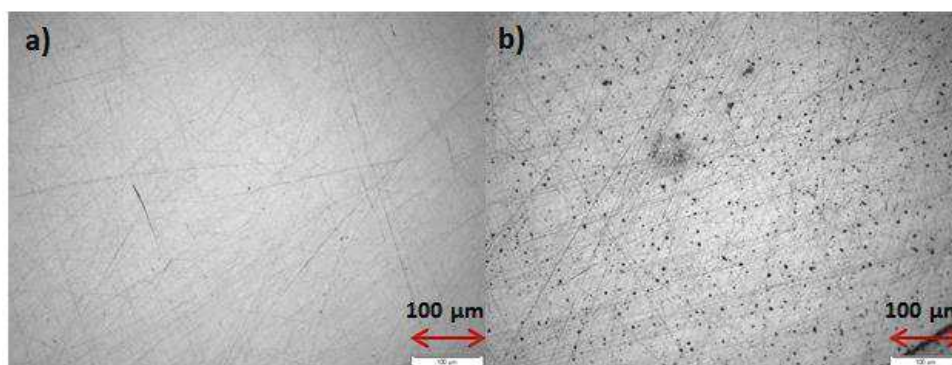
Figures A1.4.1 (a) et (b) : Observations réalisées à l'aide d'un microscope optique avant (a) et après (b) immersion de 3 h dans une solution de HNO₃ 9 mol/L à 25°C

L'électrode présente des dépôts à sa surface après 3 heures d'immersion dans la solution d'acide nitrique 9 mol/L à 25°C. Ces dépôts ne sont pas conducteurs et engendrent une diminution de la surface spécifique de l'électrode qui conduit à une diminution du courant mesuré. Néanmoins, il est possible de définir des conditions limites d'utilisation de l'électrode basé sur la diminution du temps d'immersion en imposant une certaine vitesse de balayage (Figures A1.4.2)



Figures A1.4.2 (a) et (b) : Courbes I-E obtenues par voltamétrie cyclique à une électrode en carbone vitreux pour une solution de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L dans HNO_3 9 mol/L à 25°C pour $v=10\text{mV/s}$ (a) et 50mV/s (b)

Sur la figure (a), les différents cycles ne sont pas reproductibles contrairement à la figure (b). En effet, lorsque la vitesse de balayage est de 10 mV/s (Figure A1.4.2 (a)), la durée pour réaliser la manipulation est élevée ($\approx 20 \text{ min}$) et il se forme suffisamment de dépôts pour influencer la mesure. Cependant, si la vitesse de balayage est de 50 mV/s (Figure A1.4.2 (b)), la durée de manipulation diminue à environ 4 min . La formation de dépôts est alors limitée et la mesure n'est pas perturbée. Ces résultats sont confirmés par des observations au microscope optique présentées sur les Figures A1.4.3 (a) et (b).



Figures A1.4.3 (a) et (b) : Observations réalisées à l'aide d'un microscope optique après une voltamétrie cyclique dans une solution de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L - HNO_3 9 mol/L à 25°C pour une vitesse de balayage de (a) 50mV/s et de (b) 10mV/s

Finalement, la limite de temps a été déterminée expérimentalement à 10 min à 25°C .

Particularité de l'électrode de platine prétraité :

L'électrode de platine est utilisée dans certaines expériences afin de mettre en évidence l'oxydation du Pu(V) en Pu(IV). Par conséquent, il est nécessaire de mettre au point un prétraitement permettant d'avoir des mesures reproductibles malgré le fait que l'électrode soit recouverte d'oxydes. Le but est de former une couche d'oxydes de platine stable, homogène et conductrice par des traitements chimiques et électrochimiques. Les différentes étapes du protocole du prétraitement et leurs utilités respectives sont (potentiel par rapport à l'ESH) :

- Nettoyage chimique de l'électrode : Polissage manuel (Struers $\Phi 2500$) puis bain d'ultrasons pendant 10 minutes
- Nettoyage électrochimique milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$: 10 cycles entre $1,8 \text{ V}$ et $-0,6 \text{ V}$ à une vitesse de balayage de 50 mV/s .
- Programme électrochimique en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$: $1,1 \text{ V}$ pendant 60 s (pré-nettoyage) puis $0,550 \text{ V}$ pendant 30 s (pré-nettoyage, $-0,250 \text{ V}$ pendant 30 s (réduction de l'oxyde existant) ensuite $1,7 \text{ V}$ pendant 100 s (formation de la couche d'oxyde) et enfin E_{oc} (potentiel d'abandon) + 10 mV pendant 300 s (stabilisation de l'oxyde).

La Figure A1.4.4 montre des analyses XPS réalisées sur (a) une électrode de platine et (b) une électrode de platine qui a subi un prétraitement.

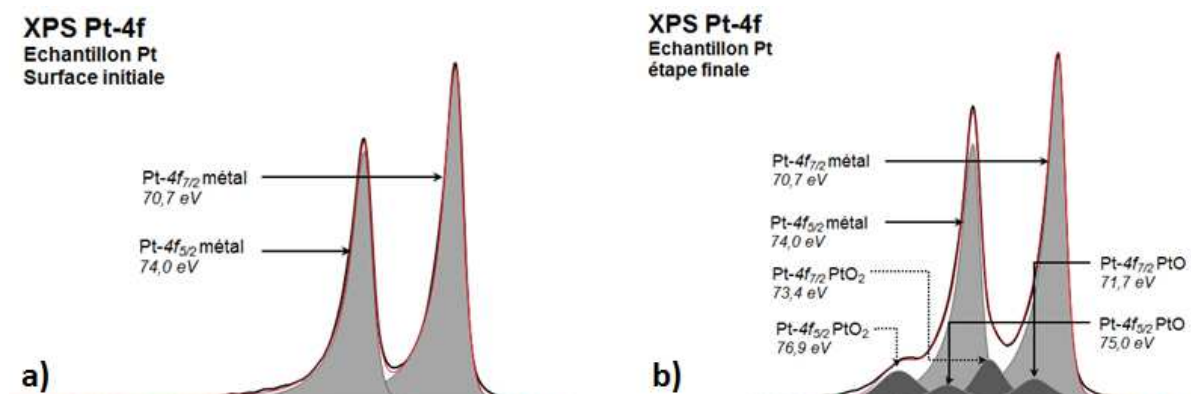


Figure A1.4.4 : analyses XPS réalisées sur (a) une électrode de platine et (b) une électrode de platine qui a subi un prétraitement

Les analyses XPS montrent que l'électrode de platine ne présente initialement aucun oxyde en surface contrairement à l'électrode de platine qui a subi un prétraitement (présence de PtO et PtO₂ stabilisés en surface). Ces différences se reflètent sur les courbes I-E réalisées, la Figure A1.4.5 illustre l'utilité d'un prétraitement sur des courbes I-E obtenues par VH à une vitesse de balayage de 10 mV/s et une vitesse de rotation de 1500 rpm à une électrode de platine en milieu acide nitrique 1 mol/L en présence de Ce(IV) 10⁻² mol/L à 25°C.

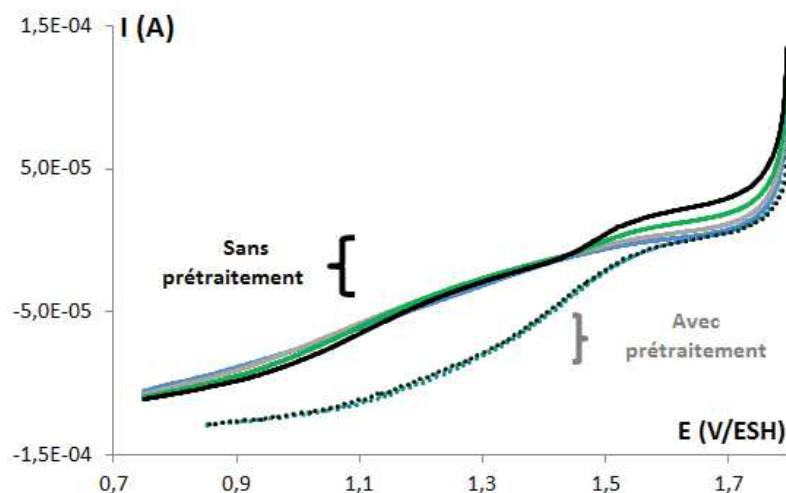


Figure A1.4.5 : Comparaison des courbes I-E obtenues par des balayages successifs à une électrode de platine avec et sans prétraitement dans une solution de Ce(IV) 10⁻² mol/L dans HNO₃ 1 mol/L à 25°C

Il apparaît que lorsque des balayages successifs sont effectués à une électrode de platine, la mesure varie en fonction du nombre de balayage. A contrario, si l'électrode a subi un prétraitement, les balayages successifs sont reproductibles. De plus, il apparaît que les valeurs des courants mesurés ne sont pas les mêmes, ce qui montre que les oxydes non stabilisés perturbent l'acquisition. Ces expériences témoignent de l'importance du prétraitement de l'électrode de platine et de la stabilité des oxydes formés. Toute modification de la température ou de la concentration en acide nitrique nécessite une adaptation du protocole de prétraitement et une vérification de la stabilité des oxydes formés.

Annexe 1.5 : Contrôle des solutions de plutonium

Degré d'oxydation

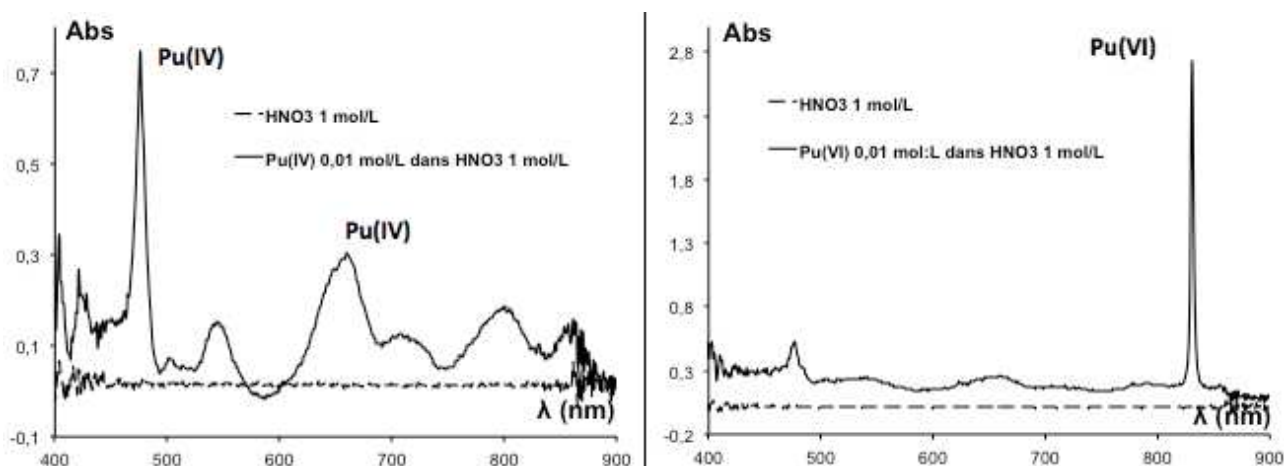


Figure A1.5.1 : Pics d'absorption caractéristique du Pu(IV) (a) et du Pu(VI) (b) en milieu acide nitrique par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est utilisée afin de déterminer et contrôler le degré d'oxydation du plutonium (+IV et +VI) en solution. Il est connu que le Pu(IV) a un pic d'absorption caractéristique bien défini à 476 nm et celui du Pu(VI) se reconnaît facilement à 831 nm avec une absorbance importante. Pour contrôler la stabilité du Pu(IV) et du Pu(VI) dans des solutions d'acide nitrique, un suivi systématique des solutions est réalisé par spectroscopie UV-visible avant et après les expériences électrochimiques.

Dans le cas d'une solution contenant du Pu(VI), le spectre est enregistré avant et après l'addition de Ce(IV) (un oxydant puissant permettant d'oxyder l'éventuel reste de Pu(IV) en Pu(VI)). Si aucune différence d'absorbance n'est constatée entre les deux spectres alors la solution contient uniquement du plutonium au degré d'oxydation +VI.

Concentration

Le comptage alpha est utilisé pour contrôler la concentration de chaque solution en plutonium. Tout d'abord plusieurs dilutions sont nécessaires afin de ne pas dépasser les limites de la sonde (<20 000 coups/sec). Puis une goutte de 10 µL de la solution diluée est déposée sur une plaque d'acier inoxydable puis calcinée à une température supérieure à 500°C. Enfin, cette plaque est passée sous un compteur de choc alpha et permet de remonter à la concentration en plutonium de la solution. Le processus est répété sur deux plaques différentes et le comptage est réalisé 3 fois pour chaque plaque d'acier inoxydable.

Concentration en acide nitrique

Le dosage de la concentration en proton (acidité libre) par la soude (NaOH) se fait par le biais d'une méthode de potentiométrie standard. Néanmoins, la prise d'essai est diluée dans une solution d'oxalate saturée au lieu de l'eau distillée. L'oxalate permet de complexer le plutonium et ainsi de doser uniquement les protons de la solution.

Annexe 1.6 : Formulaire électrochimique

Toutes les lois énoncées sont valables seulement pour une réaction électrochimique de type $Ox + ne^- \rightarrow Red$ et où les espèces Ox et Red sont toutes les deux solubles en solution.

La voltamétrie hydrodynamique

La voltamétrie hydrodynamique est une méthode à potentiel contrôlé : le courant est mesuré lorsqu'un potentiel connu est imposé. Le potentiel appliqué varie avec le temps selon une vitesse de balayage définie. Le motif de potentiel de cette technique est présenté sur la Figure A1.6.1.

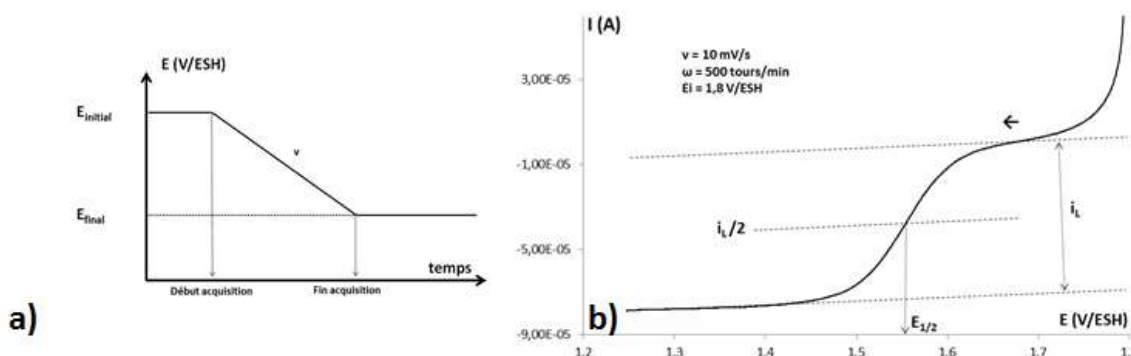


Figure A1.6.1 : (a) Motif de potentiel appliqué à l'électrode en voltamétrie hydrodynamique et (b) sigmoïde résultante d'une solution de Ce(IV) 10^{-2} mol/L dans HNO_3 9 mol/L à $25^\circ C$ et méthode d'exploitation des paramètres pertinents

Pour cette technique, deux paramètres caractéristiques existent :

- le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$)
- le courant limite (i_L)

Les constantes thermodynamiques et cinétiques qui sont déterminées par cette technique dans ces travaux sont indiquées dans le Tableau A1.6.1.

Tableau A1.6.1 : Constantes thermodynamiques et cinétiques qui sont déterminées VH dans ces travaux

Constante cinétique	Système	Equation	N°
Etape Limitante	-	$ I_L = 0,62nFSv_{cinématique}^{-1/6}Dj^{2/3}\omega^{1/2}C_j^*$	(A1.6.1)
Type de système	-	$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{I_L^{Red} - I}{I - I_L^{Ox}}\right)$	(A1.6.2)
E^{0'}	Rapide	$E^{0'} = E_{1/2}$	-
Dj	-	$ I_L = 0,62nFSv_{cinématique}^{-1/6}Dj^{2/3}\omega^{1/2}C_j^*$	-
α	Lent	$E = E^{0'} + \frac{RT}{n\alpha F} \ln\left(\frac{1,61v^{1/6}k^0}{D_{Ox}^{2/3}\omega^{1/2}}\right) + \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{I_L^{Red} - I}{I}\right)$	(A1.6.3)
k⁰	Lent	$E = E^{0'} + \frac{RT}{n\alpha F} \ln\left(\frac{1,61v^{1/6}k^0}{D_{Ox}^{2/3}\omega^{1/2}}\right) + \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{I_L^{Red} - I}{I}\right)$	-

La voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est également une méthode à potentiel contrôlé. Le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps comme indiqué sur la Figure A1.6.3.

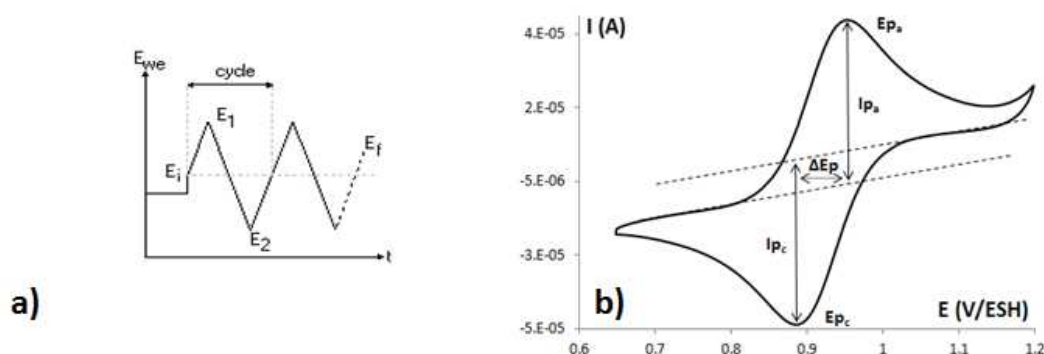


Figure A1.6.3 : (a) Motif de potentiel appliqué à l'électrode en voltamétrie cyclique et (b) détermination des paramètres caractéristiques de la courbe I-E résultante

E_i est le potentiel initial (V), E_1 le potentiel maximal (V), E_2 le potentiel minimal (V) et E_f le potentiel final (V). Pour cette technique, quatre paramètres caractéristiques existent :

- les courants de pic anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc})
- les potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc})

Les constantes thermodynamiques et cinétiques qui sont déterminées par cette technique dans ces travaux sont indiquées dans le Tableau A1.6.2.

Tableau A1.6.2 : Constantes thermodynamiques et cinétiques qui sont déterminées VC dans ces travaux

Etape	Système	Equation	N°
Limitante			
Régime diffusionnel		$ I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot S \cdot C_j^* \cdot \sqrt{D_j} \cdot \sqrt{v} \cdot n^{3/2}$	(A1.6.4)
Type de système		-	
$E^{0'}$	Rapide	$E^{0'} = \sum \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2n_c}$	(A1.6.5)
Dj	Rapide	$ I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot S \cdot C_j^* \cdot \sqrt{D_j} \cdot \sqrt{v} \cdot n^{3/2}$	
	Lent	$ I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{\alpha n} \cdot S \cdot C_j^* \cdot \sqrt{D_j} \cdot \sqrt{v}$	(A1.6.6)
α	Lent	$E_{pa} = Cste - \left(\frac{RT}{2\alpha nF} \right) \ln(v)$	(A1.6.7)
	Lent	$E_{pa} - E_{p\frac{1}{2}} = \frac{1,857 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F}$	(A1.6.8)
k^0	Lent	$ I_p = 0,227 \cdot n \cdot F \cdot S \cdot C_j^* \cdot k^0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T}\right)(E_p - E')\right]$	(A1.6.9)

Annexe 1.7 : Réduction électrochimique de l'acide nitrique

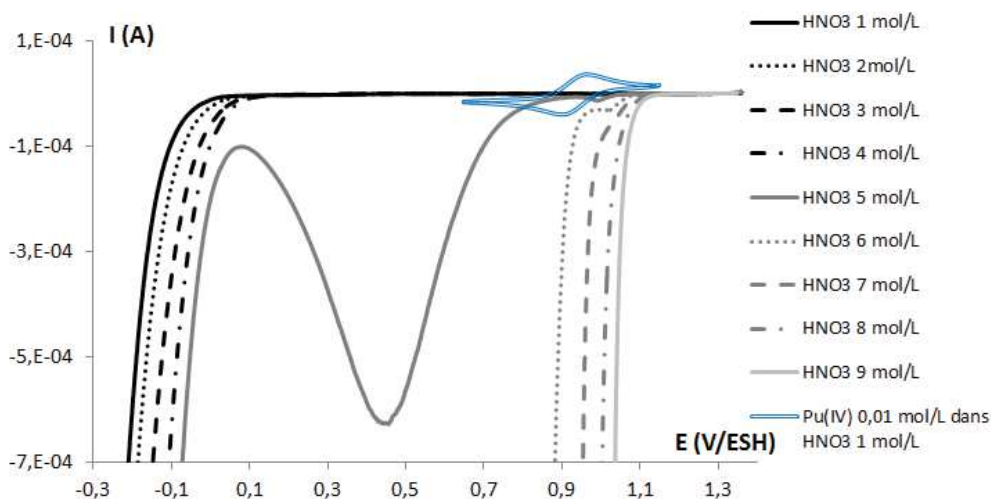


Figure A1.7.1 : Réduction de HNO_3 en fonction de la concentration en acide nitrique à 25°C et réactions électrochimiques du couple redox Pu(IV)/Pu(III) en milieu HNO_3 1 mol/L à 25°C (gris foncé)

Il apparaît que lorsque la concentration en acide nitrique augmente, l'intensité de la réduction d' HNO_3 augmente et le potentiel de réduction est déplacé vers des potentiels plus électropositifs. Ainsi, pour une concentration en acide nitrique de 5 mol/L la réduction de l'acide nitrique peut perturber les signaux électrochimiques du plutonium et à partir de 6 mol/L ces signaux sont masqués.

Annexe 1.8 : Courbes I-E obtenues par VC lors des expériences électrochimiques réalisées sur le couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide nitrique

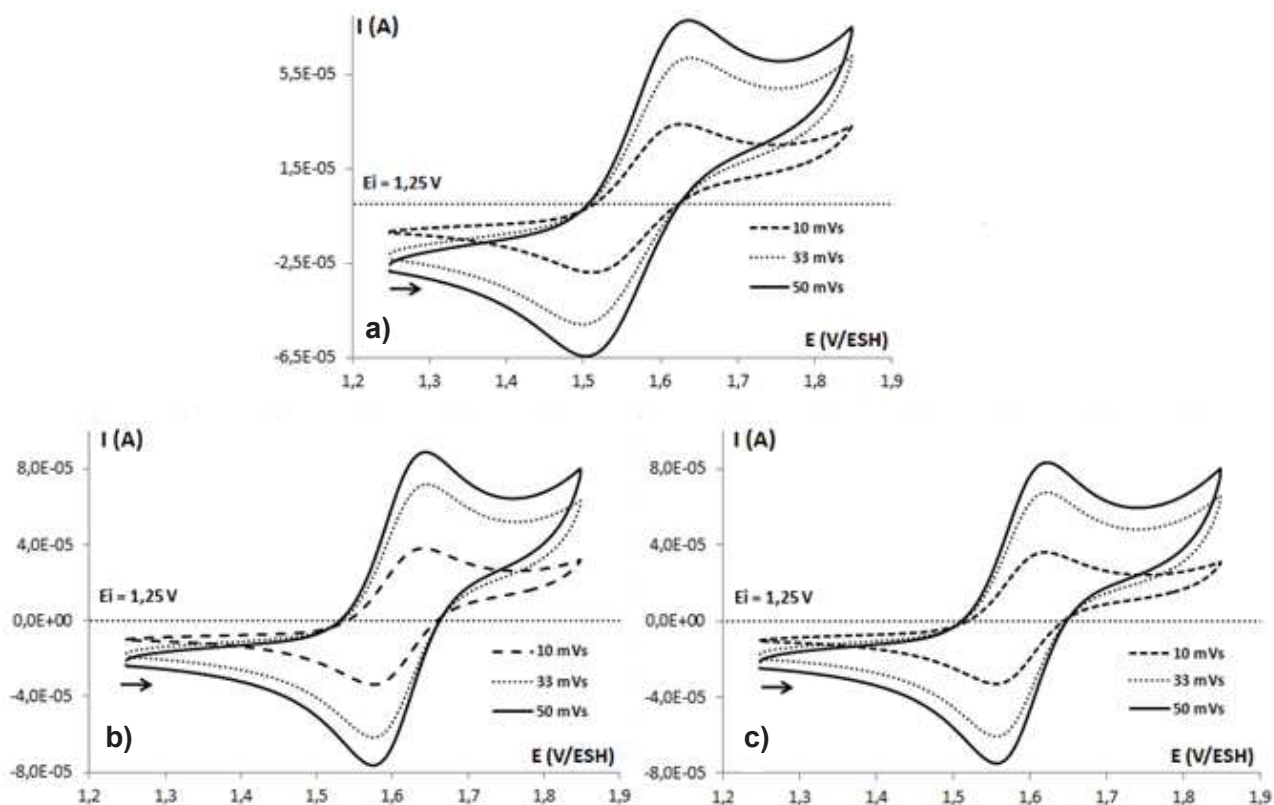


Figure A1.8.1 : Evolution des courbes I-E obtenues par VC en fonction de la vitesse de balayage pour des solutions d'acide nitrique (a) 1, (b) 5 et (c) 7 mol/L à 25°C en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Annexe 1.9 : Evolution des intensités de pics sur les courbes I-E obtenues par VC à différentes vitesses de balayage pour le couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu HNO₃ 1, 5 et 7 mol/L à 25°C

Tableau A1.9.1 : Evolution des intensités de pics sur les courbes I-E obtenues par VC à des vitesses de balayage de 33 et 50 mV/s pour le couple redox Ce(IV)/Ce(III) en milieu HNO₃ 1, 5 et 7 mol/L à 25°C

v (mV/s)	Paramètres (A)	[HNO ₃] (mol/L)		
		1	5	7
33	I _{pc}	5,1.10 ⁻⁵	5,6.10 ⁻⁵	5,8.10 ⁻⁵
	I _{pa}	6,3.10 ⁻⁵	7,2.10 ⁻⁵	7,6.10 ⁻⁵
	I _{pc} /I _{pa}	0,8	0,8	0,8
50	I _{pc}	6,4.10 ⁻⁵	7,1.10 ⁻⁵	7,4.10 ⁻⁵
	I _{pa}	8,0.10 ⁻⁵	8,1.10 ⁻⁵	9,4.10 ⁻⁵
	I _{pc} /I _{pa}	0,8	0,8	0,8

Les incertitudes liées à la détermination des intensités de pics (I_{pc} et I_{pa}) sont de 10%. Les ratios I_{pc}/I_{pa} ont une incertitude de 0,1.

Annexe 1.10 : Courbes I-E obtenues par VH lors des expériences électrochimiques réalisées sur le couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu acide nitrique

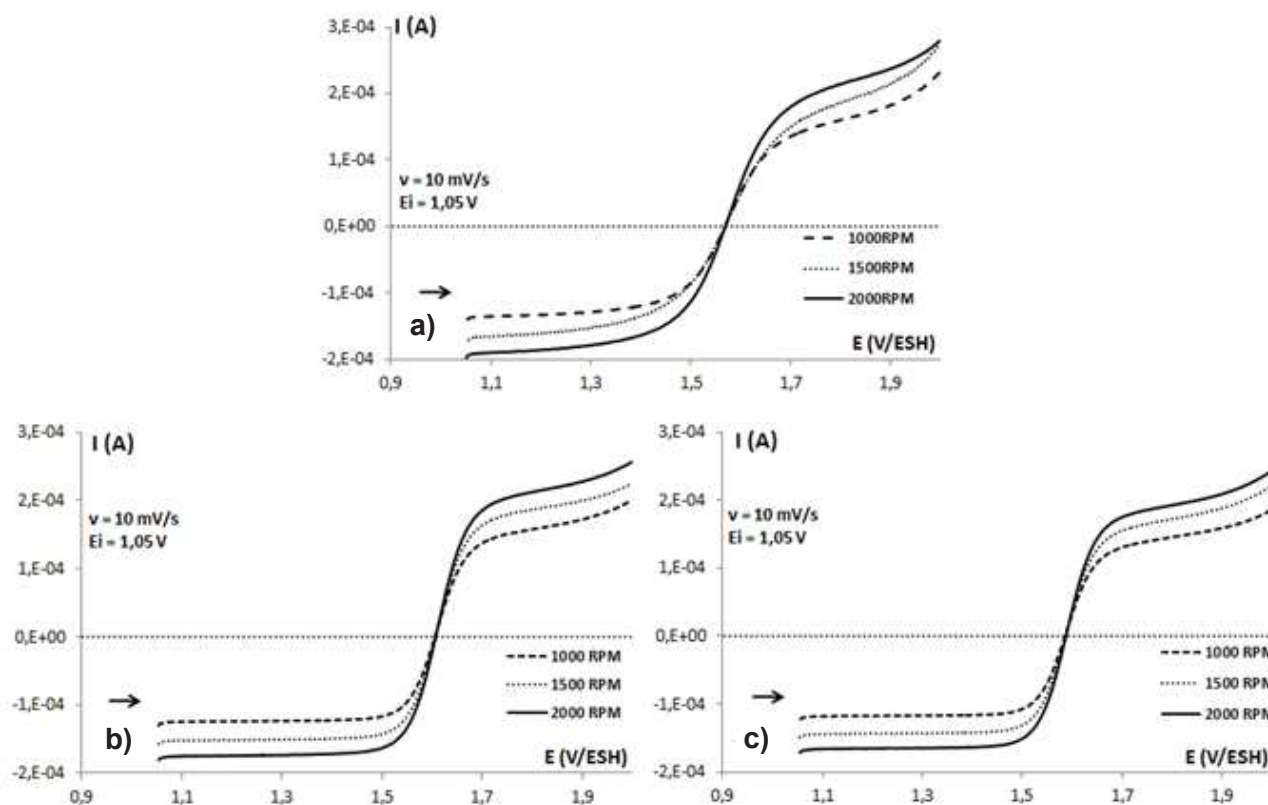


Figure A1.10.1 : Evolution des courbes I-E obtenues par VH en fonction de la vitesse de rotation pour des solutions d'acide nitrique (a) 1, (b) 5 et (c) 7 mol/L à 25°C en présence de Ce(IV) $5,10^{-3} \text{ mol/L}$

Annexe 1.11 : Evolution des courbes $\log(I_L^{\text{RED}})=f(\log(\omega))$ d'une solution de Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L en fonction de la concentration en HNO_3 et de la température

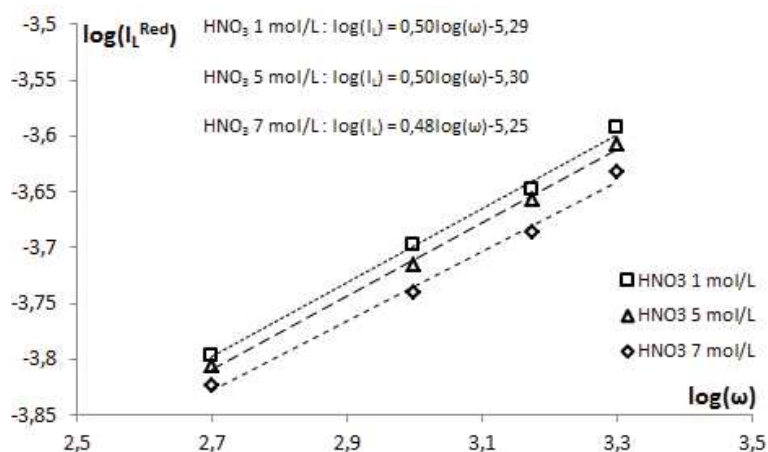


Figure A1.11.1 : Evolution des courbes $\log(I_L^{\text{RED}})=f(\log(\omega))$ d'une solution de Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L en fonction de la concentration en HNO_3 à 25°C

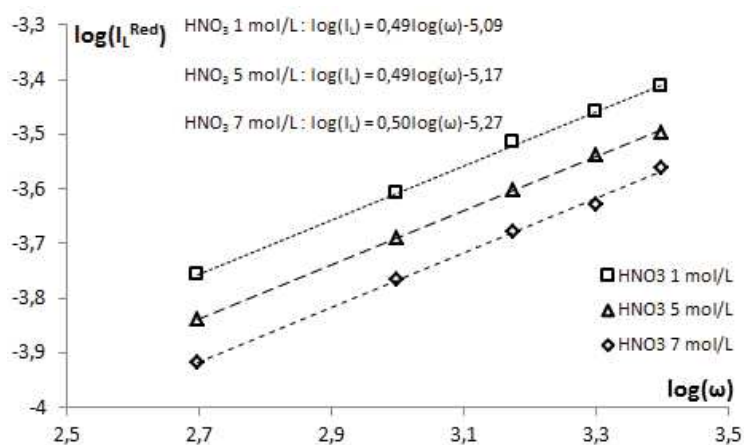


Figure A1.11.2 : Evolution des courbes $\log(I_L^{\text{RED}})=f(\log(\omega))$ d'une solution de Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L en fonction de la concentration en HNO_3 à 60°C

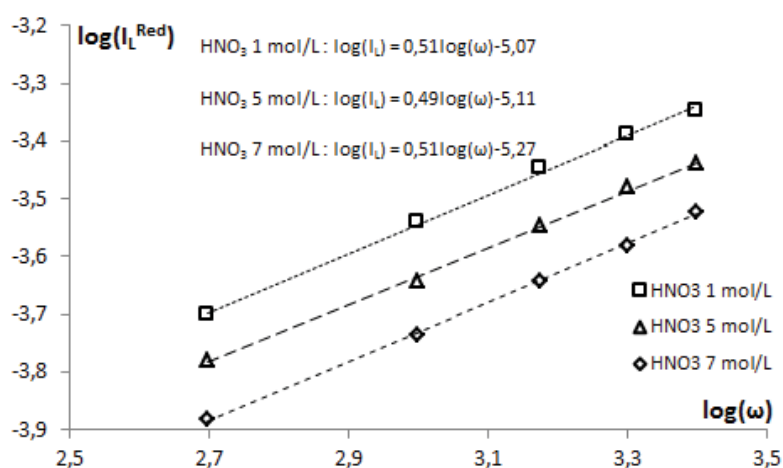


Figure A1.11.3 : Evolution des courbes $\log(I_L^{\text{RED}})=f(\log(\omega))$ d'une solution de Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L en fonction de la concentration en HNO_3 à 90°C

Annexe 1.12 : Evolution du potentiel standard apparent du couple Ce(IV)/Ce(III) et du coefficient de diffusion du Ce(IV) à 60 et 90°C en fonction de la concentration en HNO₃

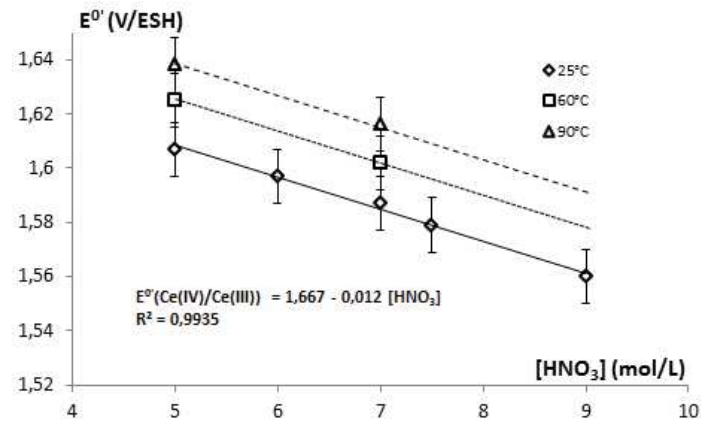


Figure A1.12.1 : Evolution du potentiel standard apparent du couple Ce(IV)/Ce(III) à 25, 60 et 90°C en fonction de la concentration en HNO₃

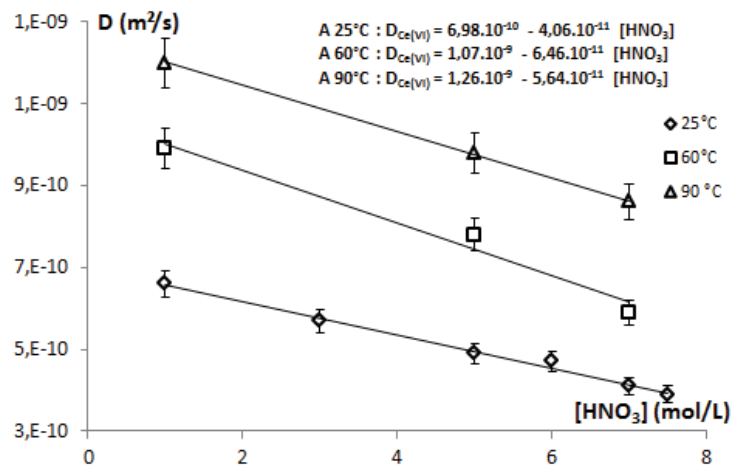


Figure A1.12.2 : Evolution du coefficient de diffusion du Ce(IV) à 25, 60 et 90°C en fonction de la concentration en HNO₃

Annexe 1.13 : Courbes I-E obtenues par voltamétrie hydrodynamique à $v = 10$ mV/s et $\omega = 1500$ rpm d'une solution de Ce(IV) ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) pour une concentration en HNO_3 de 1 et 5 mol/L à 25, 60 et 90°C à une électrode en carbone vitreux

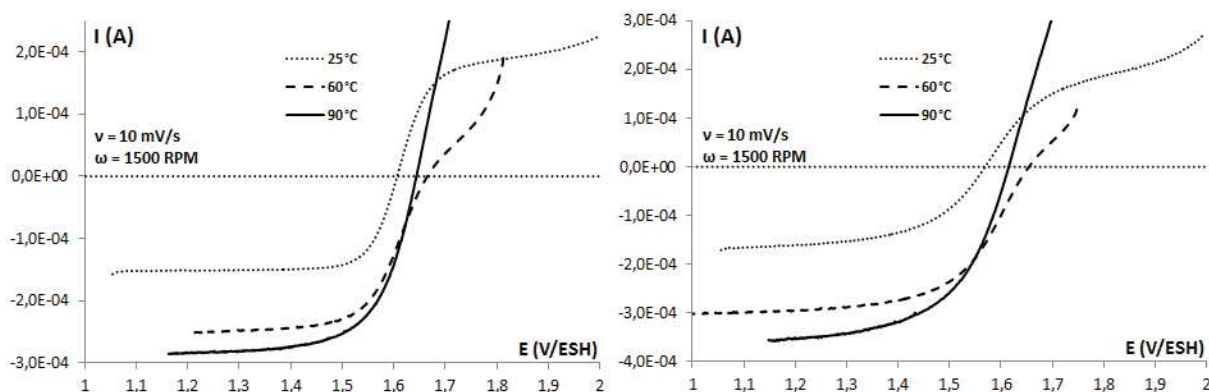


Figure A1.13.1 : Courbes I-E obtenues par voltamétrie hydrodynamique à $v = 10$ mV/s et $\omega = 1500$ rpm d'une solution de Ce(IV) ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) pour une concentration en HNO_3 de (a) 5 mol/L et (b) 1 mol/L à 25, 60 et 90°C à une électrode en carbone vitreux

Annexe 1.14 : Evolution des coefficients de diffusion du Ce(IV), du Pu(IV) et du Pu(VI) en fonction de T/r_H

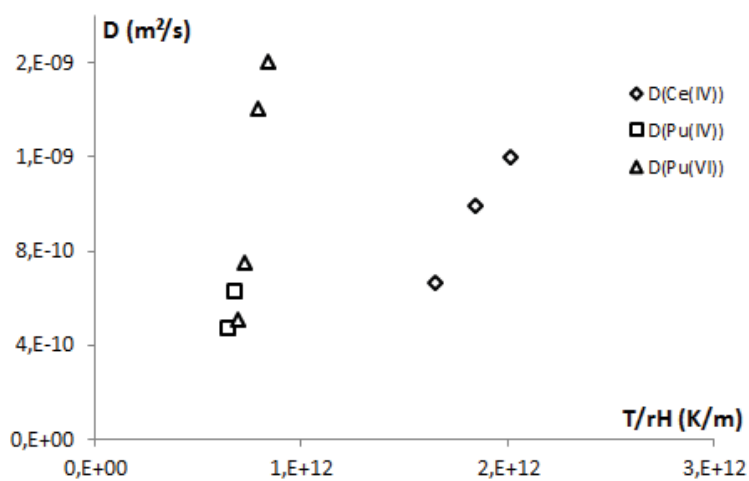


Figure A1.14.1 : Evolution des coefficients de diffusion du Ce(IV), du Pu(IV) et du Pu(VI) en fonction de T/r_H

Annexe 2.1 : Caractéristique de l'acier 304L utilisé

Tableau A2.1.1 : Composition chimique de l'acier 304L

	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	S	P	Co	C
%m	Bal.	18,6	9	1,48	0,42	0,001	0,023	0,1	0,015

Etat métallurgique : Hypertrempé

Numéro de coulée : 372048

Epaisseur : 10 mm

Dureté (déterminée expérimentalement) : 205 ± 30 HV

Masse volumique (déterminée expérimentalement) : $7,91 \text{ g.cm}^{-3}$

Détermination de la taille de grain :

Tout d'abord les échantillons sont polis. Puis une révélation des grains est réalisée dans un bain électrolytique, puis ces grains sont observés au microscope optique afin de pouvoir estimer la taille moyenne selon la méthodologie suivante :

- Ajuster le grossissement de telle sorte que l'aire circulaire contienne au moins 50 grains.
- Faire la mise au point de l'image au microscope optique
- Figurer l'image et tracer un cercle contenant au moins 50 grains afin de réduire au minimum l'erreur de comptage liée à un modèle d'essai circulaire
- Deux comptages sont alors réalisés :
 - n_1 : le nombre de grains complètement à l'intérieur du cercle d'essai
 - n_2 : le nombre de grains coupés par le cercle d'essai

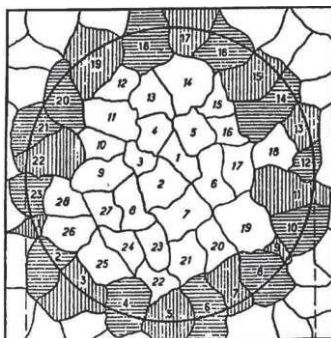


Figure A2.1.1 : Image figée au microscope optique avec un cercle tracé et illustration des 2 méthodes de comptage

Le nombre total de grains équivalents est :

$$n_{\text{tot}} = n_1 + \frac{n_2}{2}$$

Puis le nombre de grains par millimètre carré est obtenu en divisant n_{tot} par la surface S . Le comptage est réalisé à la fois par deux expérimentateurs et sur deux échantillons différents afin de minimiser davantage l'erreur commise. Si le nombre de grains dans le cercle d'essai est d'au moins 50, l'incertitude est d'environ 2 %. Ainsi, la taille de grain mesurée expérimentalement est de $50 \mu\text{m}$ pour l'acier 304L utilisé.

Annexe 2.2 : Formulaire : corrosion électrochimique

Le motif de potentiel imposé pour les expériences de corrosion électrochimique est présenté sur la Figure A2.2.1.

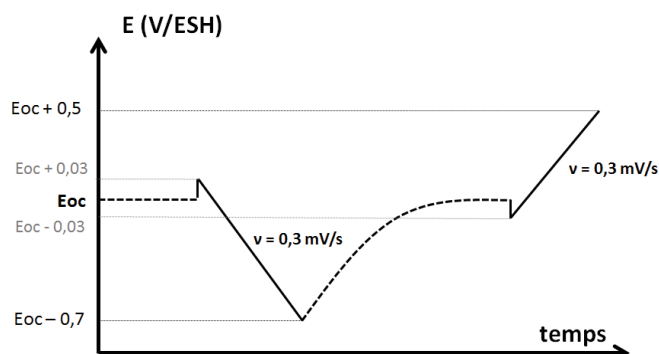


Figure A2.2.1 : Motif de potentiel appliqué à l'électrode d'acier 304L au cours des expériences de corrosion électrochimique

La méthode utilisée permet de s'assurer que le matériau n'est pas altéré entre les deux polarisations (LSV). En effet, si le potentiel de corrosion est le même au début de chaque polarisation alors l'acier n'est pas altéré. La courbe I-E résultante se présente sous une représentation de Tafel et l'exploitation des paramètres pertinents est présentée sur la Figure A2.2.2.

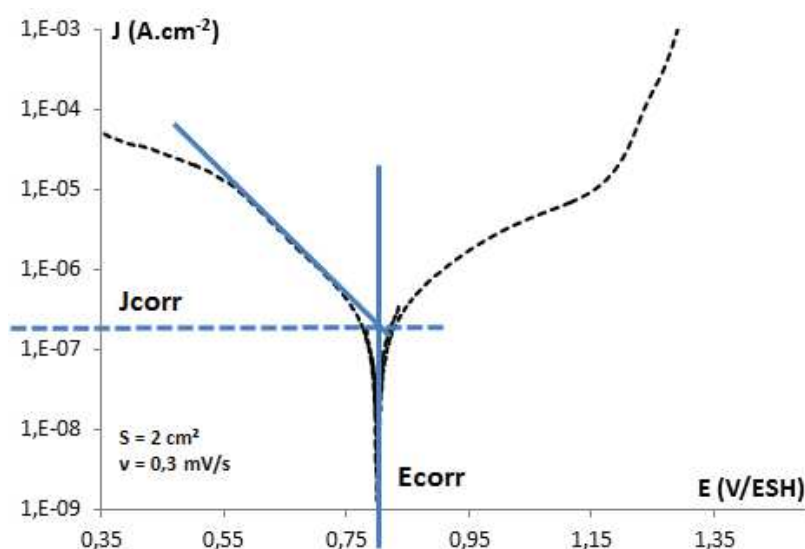


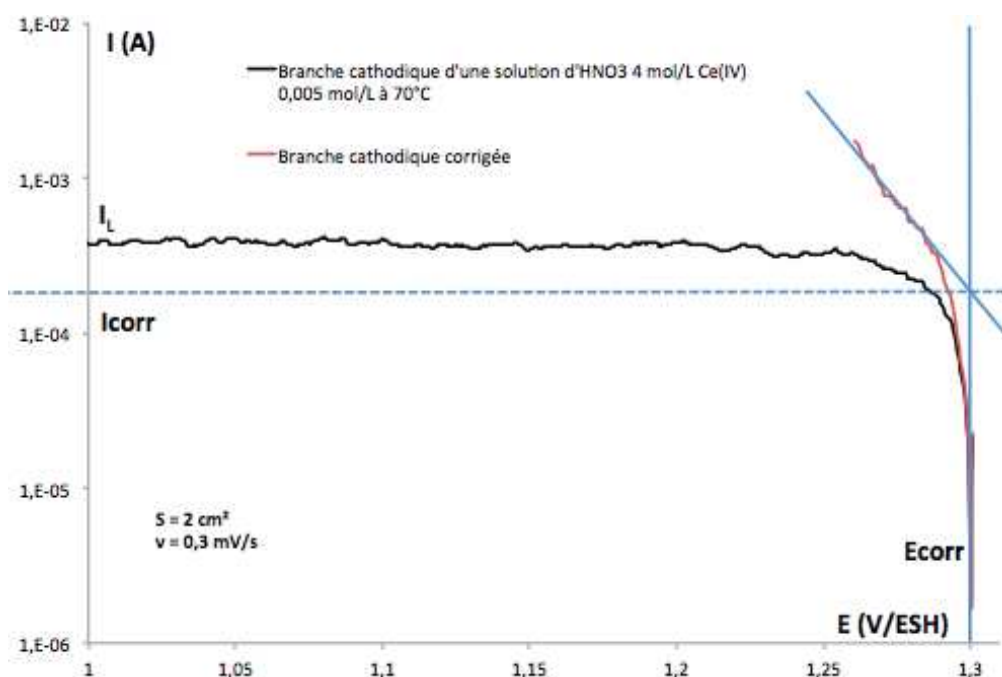
Figure A2.2.2 : Exploitation des paramètres pertinents sur une courbe I-E obtenue d'une solution d' HNO_3 4 mol/L à 70°C

Les intersections des droites anodiques et cathodiques, extrapolées au potentiel de corrosion (E_{corr}), permettent de déterminer le courant de corrosion (I_{corr}) ou le cas échéant la densité de courant de corrosion (J_{corr}). L'exploitation des droites de Tafel peut être subjective, ainsi les incertitudes liées à la détermination d' I_{corr} sont de l'ordre de 10 % (détermination graphique). Celles liées à la détermination de E_{corr} sont : soit liée à la mesure (10 mV), soit liées à la mesure et à la différence de la valeur de E_{corr} déterminée lors de la polarisation anodique et cathodique.

Lorsque l'étape limitante n'est pas le transfert de charge mais la diffusion, il est nécessaire de corriger la courbe I-E pour pouvoir déterminer I_{corr} . La correction de la diffusion se fait en traçant le courant corrigé de la diffusion (I^*) réalisée à l'aide de l'équation suivante :

$$I^* = \frac{I_L \cdot I}{I_L - I} \quad (\text{A2.2.1})$$

La Figure A2.2.3 montre la courbe semi-logarithmique caractéristique et la méthode pour obtenir l'intensité de corrosion.



Enfin, l'intensité ou la densité de courant peuvent être reliées à la vitesse de corrosion par l'expression suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{M_{\text{Acier}} \cdot I_{\text{corr}}}{nFS\rho_{\text{Acier}}} \quad (\text{A2.2.2})$$

Avec n le nombre d'électrons échangés (ici 1), M_{Acier} la masse molaire de l'acier (55,37 g/mol), S la surface (2 cm²) et ρ_{Acier} la masse volumique de l'acier (7,91 g.cm⁻³). Cette expression permet de déterminer la vitesse de corrosion instantanée en cm/s. De manière plus conventionnelle, la perte de masse s'exprime en $\mu\text{m/an}$, il faut alors multiplier le résultat par $3,1536 \cdot 10^{11}$ ($10^4 \times 3600 \times 24 \times 365$).

Annexe 2.3 : Méthodologie et prétraitement des éprouvettes d'acier 304L avant les essais d'immersion

Méthodologie des essais d'immersion

L'objectif est de déterminer expérimentalement les vitesses moyennes et les morphologies de corrosion de l'acier 304L. La méthode sélectionnée est un suivi gravimétrique d'éprouvettes rectangulaires :

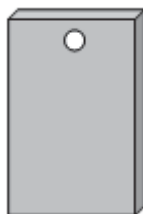


Figure A2.3.1 : Epreuve rectangulaire de surface 13,5 cm²

Les essais de corrosion par gravimétrie consistent à suivre l'évolution de la perte de masse d'une éprouvette en fonction du temps dans un milieu et des conditions opératoires données. La vitesse de corrosion est déterminée par régression linéaire à partir du suivi de la perte de masse en fonction du temps. Afin de moyenniser les éventuels effets particuliers, les essais sont réalisés avec 3 éprouvettes identiques : la perte de masse considérée est la moyenne des 3 pertes de masse sur une période considérée et rapportée par unité de surface. La durée des essais est fixée à 15 périodes de 2 heures soit un total de 30 heures.

Le rapport surface sur volume est fixé à 0,2 dm⁻¹ et un renouvellement complet de la solution est effectué entre chaque période. Le paramètre surface sur volume est choisi de manière à ne pas excéder une valeur pour laquelle le milieu pourrait se concentrer en produits de corrosion, ce qui augmenterait la vitesse de corrosion.

Préparation des éprouvettes

Tout d'abord, les éprouvettes sont dégraissées pour enlever les huiles, graisses contaminants inorganiques pouvant provenir de l'usinage ou d'une manipulation avec les mains. Puis elles sont décapées sur une épaisseur de 15 à 25 µm afin d'éliminer la couche écrouie dans un bain nitro-fluorhydrique. Enfin, elles sont passivées en milieu acide nitrique afin d'obtenir une couche passive initiale reproductible.

Annexe 2.4 : Produits utilisés et effet des paramètres physicochimiques du milieu sur le comportement en corrosion de l'acier 304L

Liquide :

Acide fluorhydrique 40 % (VWR Chemicals, MERCK MILLIPORE)

Acide nitrique 52,5 % (VWR Chemicals, AnalaR NORMAPUR)

Acide nitrique 68 % (VWR Chemicals, AnalaR NORMAPUR)

Acide sulfurique 95% (VWR Chemicals, AnalaR NORMAPUR)

CeIV 0,1 N sulfate (VWR Chemicals, TITRINORM)

Poudre :

Ammonium cerium IV nitrate salt $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (VWR Chemicals, AnalaR NORMAPUR)

Ammonium fer(II) sulfate hexahydrate $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (Sigma-Aldrich)

Bichromate de potassium $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$ (MERCK MILLIPORE)

Nitrate de nickel(II) hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (MERCK MILLIPORE)

Nitrate de fer(II) nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (MERCK MILLIPORE)

Nitrate de chrome(III) nonahydrate $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich)

Sodium nitrate NaNO_2 (MERCK MILLIPORE)

Vanadium(IV) oxide sulfate hydrate VOSO_4 (Sigma-Aldrich)

Gaz :

Argon (Messer Argon 4.8)

Evolution du potentiel de corrosion de l'acier 304L avec le barbotage de gaz inerte (travaux de B. Laurent) [2.29] :

- 1- $t = 0\text{min}$ argon présent au-dessus du bain
- 2- $t = 19\text{min}$ – introduction d'argon dans le bain
- 3- $t = 32\text{min}$ – Sans argon
- 4- $t = 45\text{min}$ – Avec argon
- 5- $t = 1\text{h}16$ – argon présent au-dessus du bain

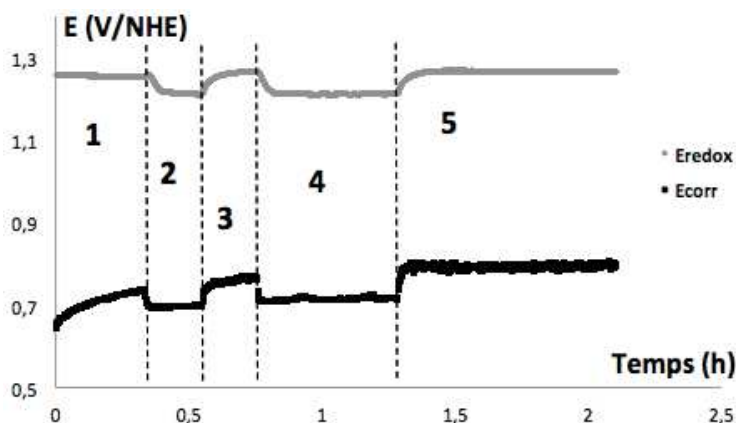


Figure A2.4.1 : Suivi du potentiel redox et du potentiel de corrosion et l'acier 304L en milieu HNO_3 4 mol/L à 100°C lors de la variation du bullage d'argon [2.29]

Il apparaît que la présence d'argon modifie sensiblement le potentiel redox et le potentiel de corrosion. Le barbotage de gaz inerte permet de limiter la concentration d'acide nitreux en solution et de diminuer le potentiel redox de 80 mV et le potentiel de corrosion de 120 mV. Ainsi, en l'absence de gaz inerte l'acide nitreux va s'accumuler et modifier constamment le potentiel de corrosion.

Annexe 2.5 : Analyses de plusieurs paramètres liées aux essais d'immersion au cours des différentes périodes

Concentration en Ce(IV)

Tableau A2.5.1 : Variation de la concentration en Ce(IV) (%) entre la concentration initiale et la concentration finale (à la fin de la période après 2 heures d'immersion) pour les trois conditions d'essai choisies

Ecart entre la concentration initiale et la concentration finale de Ce(IV) (%)			
Période	Ce(IV) 10^{-2} mol/L 90°C	Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L 90°C	Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L 60°C
1	9,41	8,45	6,79
2	9,54	7,87	5,27
3	4,97	6,84	2,27
4	9,19	6,22	5,77
5	8,94	6,40	5,70
6	7,77	3,81	6,03
7	7,39	6,32	3,48
8	8,98	3,73	6,10
9	6,13	5,37	6,64
10	7,96	4,15	6,27
11	6,45	6,03	4,98
12	8,76	5,07	5,09
13	7,22	4,33	7,33
14	7,67	7,13	5,14
15	7,53	6,50	6,00

Potentiel redox

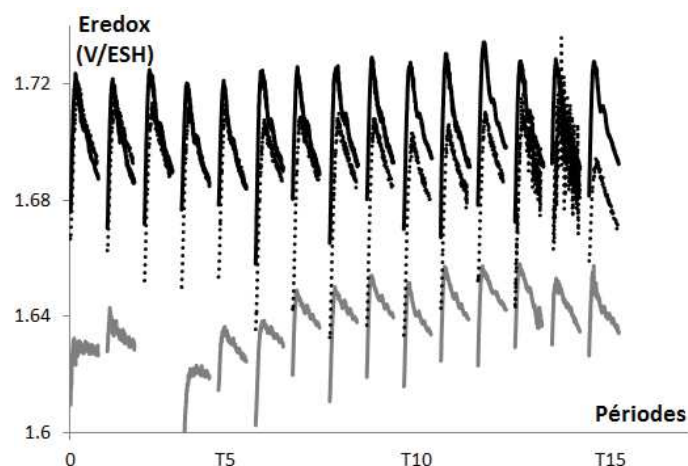


Figure A2.5.1 : Variation du potentiel redox entre la concentration initiale et la concentration finale (à la fin de la période après 2 heures d'immersion) pour les trois conditions d'essai choisies : Ce(IV) 10^{-2} mol/L à 90°C (trait plein noir), Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 90°C (pointillés noir) et Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 60°C (trait plein gris)

Potentiel de corrosion

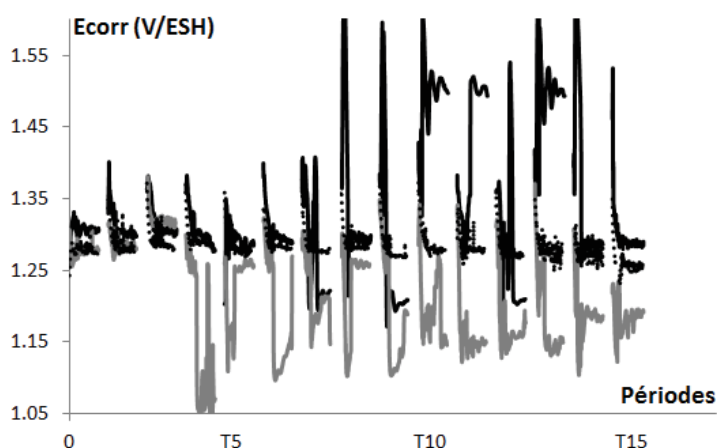


Figure A2.5.2 : Variation du potentiel de corrosion entre la concentration initiale et la concentration finale (à la fin de la période après 2 heures d'immersion) pour les trois conditions d'essai choisies : Ce(IV) 10^{-2} mol/L à 90°C (trait plein noir), Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 90°C (pointillés noir) et Ce(IV) 5.10^{-3} mol/L à 60°C (trait plein gris)

Les brusques variations observées pour le potentiel de corrosion peuvent provenir d'une insertion de liquide dans la tige filetée.

Produits de corrosion

L'incertitude de mesure et l'écart type est faible, ainsi les résultats sont présentés sous forme de moyenne des quantités déterminées. Les dosages de Griess ont permis de déterminer une production moyenne de 10^{-5} mol/L d' HNO_2 . Le Tableau A2.6.1 révèle les quantités moyennes de fer, chrome et nickel en solution déterminée par ICP-AES pour toutes les conditions d'essais effectuées.

Tableau A2.5.2 : Mesures ICP-AES réalisées sur l'essai d'immersion pour différentes conditions en milieu acide nitrique 4 mol/L en présence de Ce(IV)

[Ce(IV)] (mol/L)	T (°C)	Concentration Chrome (mol/L)	Concentration Fer (mol/L)	Concentration Nickel (mol/L)
$5 \cdot 10^{-3}$	60	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-3}$	90	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
10^{-2}	90	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Il apparaît que plus le milieu est corrosif plus les quantités libérées en solution augmentent. Les vitesses de corrosion expérimentales et les vitesses de corrosion recalculées à partir des concentrations en produits de corrosion sont indiquées dans le Tableau A2.5.3.

Tableau A2.5.3 : Vitesses de corrosion expérimentales et les vitesses de corrosion recalculées à partir des concentrations en produits de corrosion

[Ce(IV)] (mol/L)	T (°C)	V _{corr} _{expérimentale} (mm/an)	V _{corr} _{recalculée} (µm/an)
$5 \cdot 10^{-3}$	60	$2,5 \pm 0,1$	2,7
$5 \cdot 10^{-3}$	90	$3,7 \pm 0,1$	4,1
10^{-2}	90	$9,1 \pm 0,3$	43

Il apparaît que les vitesses de corrosion recalculées à partir des concentrations en produits de corrosion en faisant l'hypothèse d'une dissolution homogène, ne correspondent pas aux vitesses de corrosion expérimentales. Ces différences confirment le régime de corrosion intergranulaire sur les échantillons d'acier 304L immergées puisqu'une partie de la masse perdue provient du déchaussement des grains et non de la dissolution. Cette conclusion est en accord avec les observations expérimentales où des dépôts noirs étaient retrouvés au fond des réacteurs après chaque période.



Annexe 2.7 : Généralité sur le modèle SCIANS méthodes analytique et géométrique

Principe du modèle SCIANS

Le modèle SCIANS admet l'existence de deux vitesses de corrosion différentes :

- Une vitesse de corrosion au niveau des joints de grain V_j
- Une vitesse de corrosion de la surface de l'échantillon V_s

La vitesse de corrosion augmente progressivement de V_s (dissolution homogène du matériau) à V_j (régime de corrosion intergranulaire stationnaire). Ces vitesses de corrosion sont identiques sur toute la surface et constantes dans le temps. Elles sont déterminées différemment et de manière indépendante selon l'application (géométrique ou analytique) et les formules associées seront développées dans les paragraphes suivants.

Les données d'entrée du modèle sont les vitesses de corrosion V_s , V_j , la taille moyenne des grains de l'acier 304L (D' estimée expérimentalement à $50 \pm 5 \mu\text{m}$ (Annexe 2.1)) et le temps de transition (t_{CIG}).

$$t_{\text{CIG}} = \tau \frac{D'}{V_j} \quad (\text{A2.7.1})$$

Avec τ qui représente la tortuosité du grain.

Une fois ces données déterminées, le modèle permet de simuler la progression géométrique de la corrosion intergranulaire sur une coupe 2D d'un échantillon idéal constitué de plusieurs colonnes de grains carrés ($\tau = 1,5$) dans la largeur dont la première rangée est tronquée pour représenter une découpe aléatoire de la surface lors de l'usinage de l'échantillon. A partir des profils obtenus, la perte de masse traduite en terme de perte d'épaisseur équivalente peut être estimée au cours du temps.

Méthode analytique

Le principe de cette équation semi-empirique est basé sur la forme de la courbe perte de masse en fonction du temps observé expérimentalement pour un acier corrodé qui présente de la CIG. Ainsi, le comportement général de la corrosion de l'acier 304L immergé en milieu acide nitrique au cours du temps peut être déduit : tout d'abord un régime transitoire caractérisé par une évolution linéaire avec le temps (équation (A2.7.2)) depuis une valeur initiale correspondant à la vitesse de corrosion en dissolution homogène (V_s) puis un régime stationnaire où la vitesse de corrosion correspond à la vitesse de corrosion à long terme, V_j (équation (A2.7.3)). Le temps de transition (t_{CIG}) peut être déterminé par l'équation (A2.7.1).

$$t < t_{\text{CIG}} \quad V_{\text{corr}} = \frac{2}{3} \frac{V_j}{D'} (V_j - V_s)t + V_s \quad (\text{A2.7.2})$$

$$t > t_{\text{CIG}} \quad V_{\text{corr}} = V_j \quad (\text{A2.7.3})$$

Ainsi, un moyen de déterminer les valeurs de V_s et V_j est de réaliser une régression linéaire de la courbe vitesse de corrosion en fonction du temps. L'ordonnée à l'origine permet d'avoir accès à V_s puis V_j se déduit de l'équation (A2.7.4).

$$V_{j \text{ analytique}} = \frac{V_s}{2} + \sqrt{\left(\frac{V_s}{2}\right)^2 + \frac{3}{2} * D' * \text{pente}} \quad (\text{A2.7.4})$$

Méthode géométrique

L'application du modèle géométrique nécessite de formuler plusieurs hypothèses :

- tous les sillons formés au niveau des joints de grain ont une section triangulaire d'angle α' ,
- les sillons ont une orientation moyenne d'angle β' (angle entre la normale et la bissectrice de l'angle α')
- le plan du joint de grain est toujours bissecteur du dièdre du sillon,
- les angles α' et β' se conservent au cours du temps,
- la première couche de grains n'est pas entièrement déchaussée.

Pour un essai de corrosion relativement court terme (première couche de grains toujours présente), les micrographies sur coupe permettent de déterminer la profondeur moyenne des indentations H , l'angle moyen des sillons (α') et leurs orientations moyennes (β'). Il est alors possible de déterminer V_s et V_j à l'aide des relations (A2.7.5) et (A2.7.6).

$$V_{j \text{ géométrique}} = \left(\frac{\cos(\beta')}{\cos(\beta') - \sin\left(\frac{\alpha'}{2}\right)} \right) \frac{H}{t} \quad (\text{A2.7.5})$$

$$V_{s \text{ géométrique}} = \frac{\sin\left(\frac{\alpha'}{2}\right)}{\cos(\beta')} V_{j \text{ géométrique}} \quad (\text{A2.7.6})$$

Avec t le temps d'immersion au moment de l'observation.

Annexe 2.8 : Evolution de la courbe I-E avec la température pour l'acier 304L en milieu HNO_3 4 mol/L en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

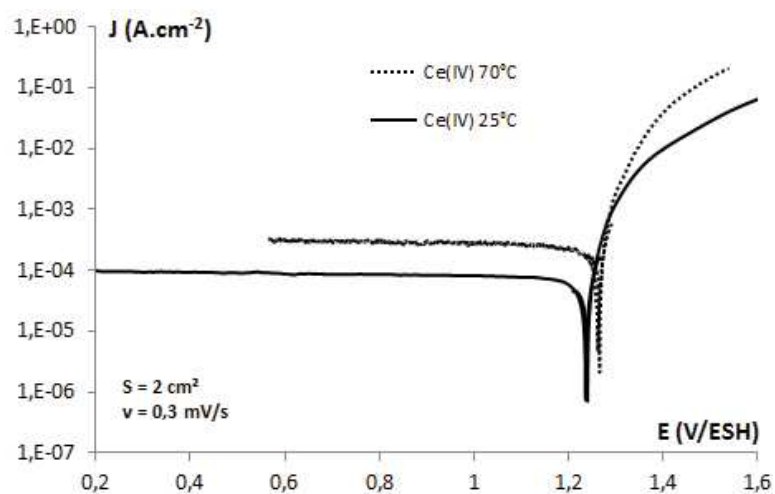


Figure A2.8.1 : Evolution de la courbe I-E avec la température pour l'acier 304L en milieu HNO_3 4 mol/L en présence de Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Annexe 2.9 : Analyse XPS avec angle résolu

Description de la technique :

La surface de l'échantillon est irradiée par un faisceau de rayons X d'énergie incidente connue. Ces photons X sont absorbés par la matière et l'énergie E_x transférée permet d'exciter les électrons de cœur des atomes présents dans le matériau. L'énergie E_x est divisée en deux composantes : E_i , l'énergie de liaison et E_c , l'énergie cinétique de l'électron excité. Les électrons issus des différents niveaux atomiques libérés par l'action des rayons X sont ensuite collectés, analysés et classés selon leur provenance. Classiquement, l'échantillon est placé perpendiculaire à l'analyseur et la profondeur d'analyse est de 10 nm (soit environ trois fois le libre parcours moyen, λ). La variation de l'angle entre la normale de la surface de l'échantillon et l'analyseur permet de différencier les éléments en extrême surface des autres car la profondeur d'analyse reste constante. Ainsi, plus l'angle est important, plus les éléments, se trouvant en extrême surface, augmentent en proportion.

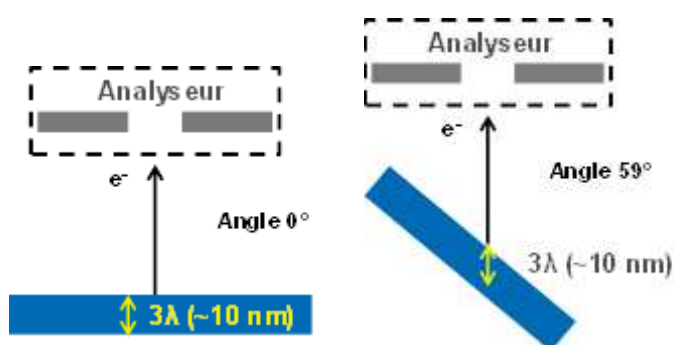


Figure A2.9.1 : Description d'une analyse XPS avec angle résolu

Annexe 2.10 : Evolution de l'oxygène dans la couche d'oxydes au cours du temps

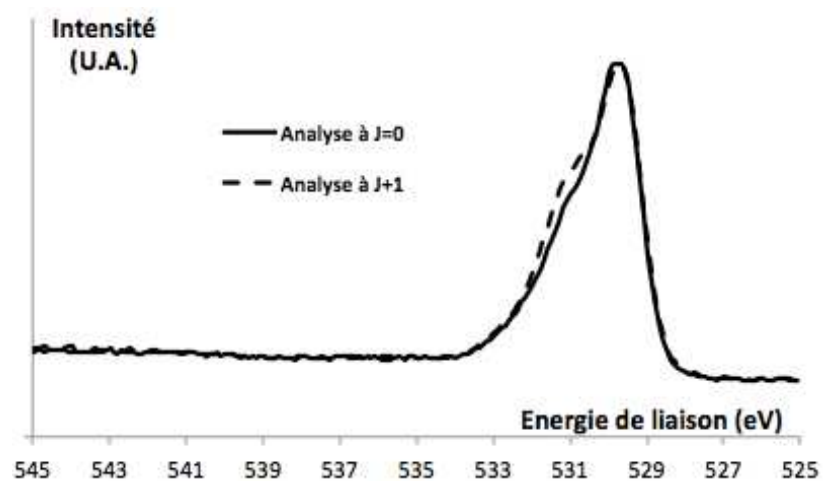


Figure A2.10.1 : Analyses XPS à J=0 et à J+1 du pic de l'oxygène entre 525 et 545 eV

Annexe 2.11 : Evolution de l'oxygène dans la couche d'oxydes avec l'angle

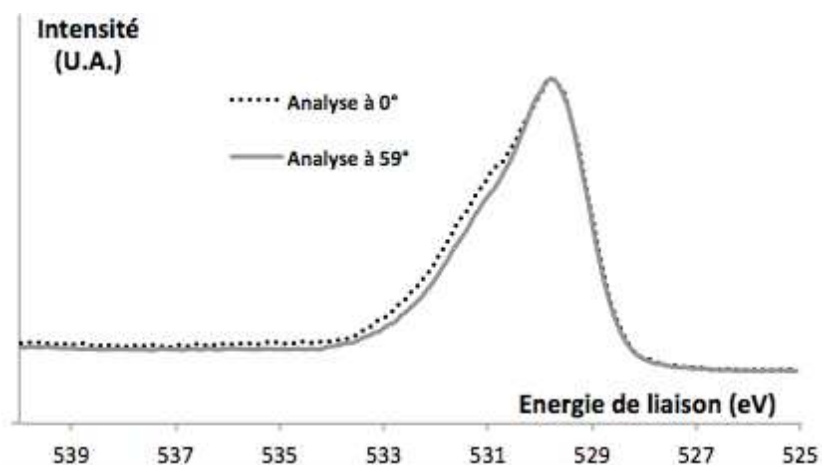
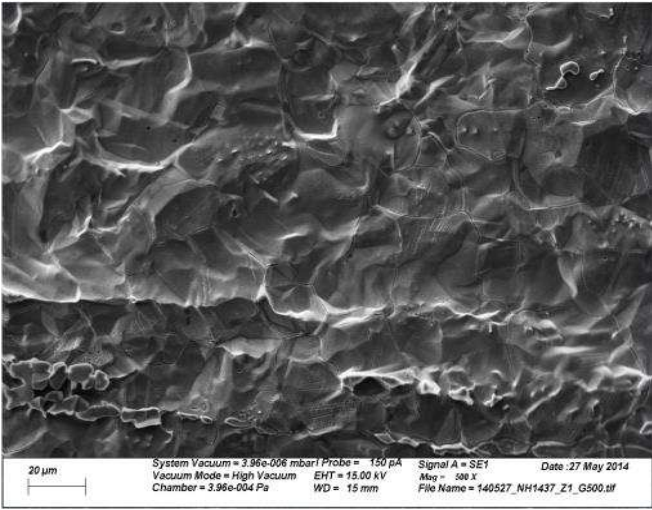
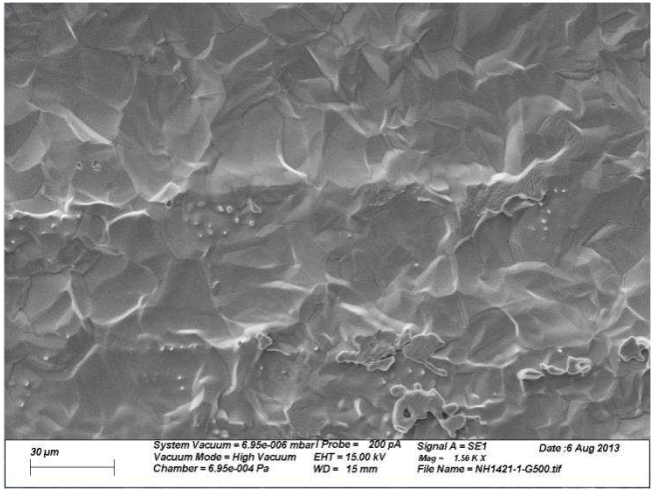
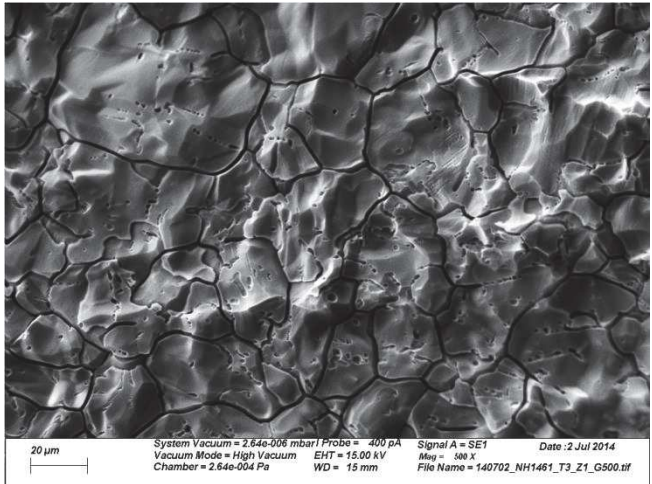
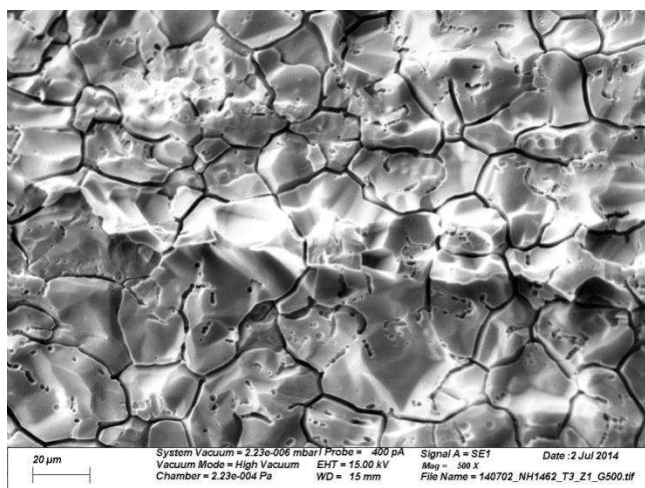


Figure A2.11.1 : Evolution entre 0 et 59° du pic de l'oxygène entre 525 et 540 eV

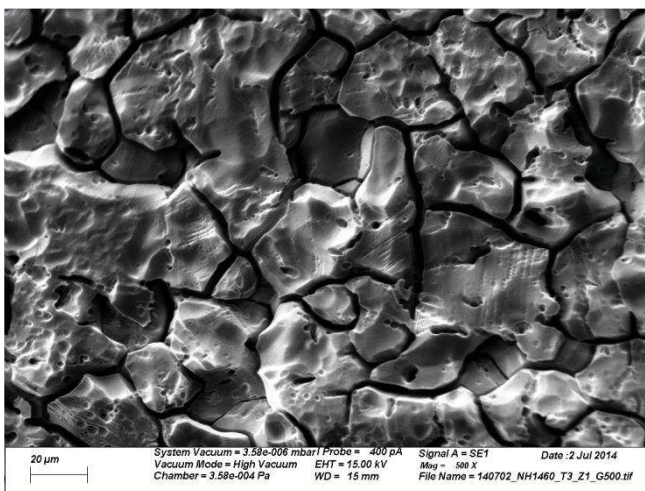
Annexe 2.12 : Observations MEB correspondant à la 1^{ère} apparition de l'oxyde de Cr(VI) par analyse XPS

Condition	Observations MEB
<p>HNO_3 5 mol/L à ébullition</p> <p>Après 504 heures d'immersion</p>	 <p>System Vacuum = 3.95e-006 mbar Probe = 150 pA Signal A = SE1 Date : 27 May 2014 Vacuum Mode = High Vacuum EHT = 15.00 kV Mag = 500 X Chamber = 3.95e-004 Pa WD = 15 mm File Name = 140527_NH1437_Z1_G500.tif</p>
<p>V(V) 10^{-2} mol/L dans HNO_3 1 mol/L à ébullition</p> <p>Après 216 heures d'immersion</p>	 <p>System Vacuum = 6.95e-006 mbar Probe = 200 pA Signal A = SE1 Date : 6 Aug 2013 Vacuum Mode = High Vacuum EHT = 15.00 kV Mag = 1.56 K X Chamber = 6.95e-004 Pa WD = 15 mm File Name = NH1421-1-G500.tif</p>
<p>Ce(IV) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L dans HNO_3 4 mol/L à 60°C</p> <p>Après 6 heures d'immersion</p>	 <p>System Vacuum = 2.64e-006 mbar Probe = 400 pA Signal A = SE1 Date : 2 Jul 2014 Vacuum Mode = High Vacuum EHT = 15.00 kV Mag = 500 X Chamber = 2.64e-004 Pa WD = 15 mm File Name = 140702_NH1461_T3_Z1_G500.tif</p>

Ce(IV)
 5.10^{-3} mol/L dans
 HNO_3 4 mol/L à
 90°C
Après 6 heures
d'immersion



Ce(IV) 10^{-2} mol/L
dans HNO_3
4 mol/L à 60°C
Après 6 heures
d'immersion



Annexe 3 : Etude de la physicochimie du milieu binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

L'acide nitrique est l'espèce la plus concentrée dans les solutions de dissolution. Par conséquent, la connaissance des propriétés thermodynamiques de cet électrolyte est une étape importante pour obtenir une bonne représentation à l'équilibre de la solution. Ainsi dans le cas des solutions concentrées, il est nécessaire de calculer les coefficients d'activité stœchiométrique et pour ce faire plusieurs modèles thermodynamiques sont disponibles [3.1-3.15]. Dans le cas de l'acide nitrique, de nombreuses données expérimentales et plusieurs simulations existent à 25°C pour déterminer l'évolution du coefficient d'activité stœchiométrique du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ avec la concentration en HNO_3 [3.16-3.49]. Cependant, peu d'expériences ont été réalisées à des températures différentes de 25°C et aucune simulation n'est proposée pour estimer la variation des coefficients d'activité stœchiométrique avec la température. Il n'y a donc aucune donnée concernant l'acide nitrique dans des conditions représentatives de celles rencontrées lors de l'étape de dissolution du combustible nucléaire usé. Par conséquent, l'objectif de cette partie est de proposer une modélisation des coefficients d'activité stœchiométrique du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ en température.

3.1. Evolution des paramètres intermédiaires

L'objectif de cette partie est de déterminer l'évolution du coefficient d'activité stœchiométrique et de l'activité d'eau du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ pour une large gamme de température et de concentration en acide nitrique. Cependant, plusieurs paramètres intermédiaires peuvent être nécessaires pour harmoniser les données de la littérature ou déterminer des données plus opérationnelles (comme par exemple le coefficient d'activité ionique ou des espèces non dissociées)

3.1.1. Variation de la masse volumique

Plusieurs grandeurs chimiques peuvent être utilisées pour décrire les concentrations en milieu binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$: la molalité (m_{HNO_3} en mol.kg^{-1}), la fraction molaire (X_{HNO_3}) et la molarité ($[\text{HNO}_3]$ en mol/L). Les relations entre ces trois grandeurs chimiques sont indiquées par les équations (3.1) et (3.2).

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{[\text{HNO}_3]}{\rho_{\text{HNO}_3} - [\text{HNO}_3]M_{\text{HNO}_3}} \quad (3.1)$$

$$X_{\text{HNO}_3} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{\frac{1000}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + m_{\text{HNO}_3}} \quad (3.2)$$

Ces relations font intervenir la masse volumique du mélange qu'il est alors nécessaire de connaître. De manière générale, les mesures de la masse volumique sont réalisées à l'aide d'un pycnomètre qui permet d'avoir une faible incertitude (inférieure à $10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$). Dans cette thèse, des mesures expérimentales ont été réalisées à 25°C pour des concentrations en acide nitrique comprises entre 1 et 9 mol/L avec un viscosimètre afin de vérifier/valider les données de la littérature. Ainsi, la Figure 3.1 présente plusieurs études de la littérature qui indiquent des valeurs de la masse volumique du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ obtenues par simulation en fonction de la molalité et les mesures réalisées au laboratoire.

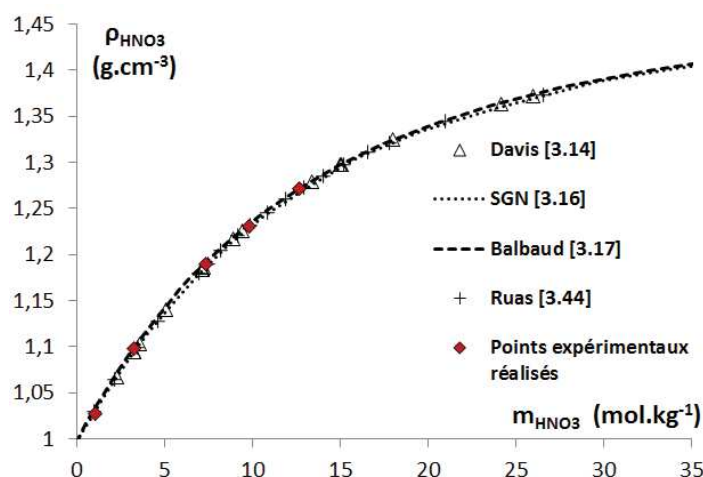


Figure 3.1 : Synthèse d'études qui indiquent des valeurs de la masse volumique du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ obtenues par simulation en fonction de la molalité

Il apparaît que nos valeurs mesurées expérimentalement sont en accord avec celles de la littérature [3.14, 3.44] et les différentes simulations [3.16, 3.17], ce qui permet de valider ces dernières.

Ainsi, l'étude réalisée par SGN [3.16] est retenue pour décrire l'évolution de la masse volumique en fonction de la molalité et de la température. En effet, elle propose des valeurs de la masse volumique du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à des températures comprises entre 0°C et l'ébullition et des fractions molaires comprises entre 0 et 1. Ces données proviennent de programmes qui utilisent à la fois un ensemble de formules prédictives et des points expérimentaux. Cependant, ces deux sources de données ne sont pas spécifiées par les auteurs.

Le programme semble s'articuler autour des propriétés physicochimiques déjà connues de l'acide à une concentration et une température données puis calcul les propriétés inconnues. Les auteurs stipulent que l'erreur relative entre les données calculées par le programme et les mesures expérimentales, ne dépasse pas le pourcent.

Les propriétés physicochimiques du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ utilisées par le programme sont multiples :

- des propriétés indépendantes de la température (masse molaire fictive, pourcentage massique du liquide, température ébullition ...) ;
- des propriétés qui varient avec la température relatives au liquide (viscosité dynamique, chaleur spécifique, enthalpie ...) et à l'état vapeur (chaleur spécifique et conductivité thermique).
- des propriétés de vaporisation qui varient avec la température (pression de vapeur, masse volumique, chaleur de vaporisation et enthalpie).

En se basant sur les données proposées par l'étude SGN [3.16], le logiciel Mathematica (version 9.0) est utilisé pour déterminer une équation empirique permettant d'obtenir la masse volumique du mélange $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ en fonction de la température et de la molalité.

Pour une molalité $m_{\text{HNO}_3} < 20 \text{ mol.kg}^{-1}$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{HNO}_3} = & 44,46 - 43,13e^{\frac{1}{T}} - 2,48 \cdot 10^{-4}T - 1,45 \cdot 10^{-6}T^2 + 9,58 \cdot 10^{-10}T^3 + 0,04m_{\text{HNO}_3} \\ & - 4,70 \cdot 10^{-5}m_{\text{HNO}_3} T - 7,09 \cdot 10^{-4}m_{\text{HNO}_3}^2 + 2,03 \cdot 10^{-6}m_{\text{HNO}_3}^3 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Pour une molalité $m_{\text{HNO}_3} > 20 \text{ mol.kg}^{-1}$

$$\rho_{\text{HNO}_3} = 350,77 - 346e^{\frac{1}{T}} - 9,57 \cdot 10^{-3}T + 4,61 \cdot 10^{-6}T^2 + 5,54 \cdot 10^{-9}T^3 + 3,89 \cdot 10^{-3}m_{\text{HNO}_3} - 1,37 \cdot 10^{-6}m_{\text{HNO}_3} T - 2,17 \cdot 10^{-5}m_{\text{HNO}_3}^2 + 4,06 \cdot 10^{-8}m_{\text{HNO}_3}^3 \quad (3.4)$$

Avec m_{HNO_3} la molalité (mol.kg^{-1}) et T la température (K).

Une zone de recouvrement existe entre ces deux équations pour des molalités comprises entre 18 et 22 mol.kg^{-1} .

3.1.2. Coefficients d'activité ionique et des espèces non dissociées

Les activités des espèces dissociées (protons H^+ et nitrate NO_3^-) et des espèces non dissociées (HNO_3) dans le mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sont des paramètres qu'il peut être utile de connaître. Cependant, l'activité des ions nitrate dans le mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ n'est pas représentative du milieu de dissolution. En effet, plusieurs actinides ou produits de fission se trouvent sous forme nitrato (comme l'uranyle) et peuvent influencer fortement l'activité des ions nitrate de la solution. Néanmoins, l'activité des protons est une donnée intéressante à connaître et pourrait être utilisée dans des modèles de corrosion pour comprendre et connaître le rôle de l'acidité libre sur la passivation des métaux.

L'électrochimie est une technique expérimentale qui permet de calculer indirectement le coefficient d'activité des espèces ioniques (Annexe 3.1). Deux auteurs ont étudié l'évolution du coefficient d'activité ionique à 25°C en fonction de la fraction molaire : Stonehill [3.48] et Covington [3.49]. Cependant, cette technique s'applique uniquement à des solutions très diluées (concentration d'acide nitrique inférieure à 0,4 mol/L) et ne correspond pas à notre domaine d'intérêt.

Ainsi, pour déterminer les coefficients d'activité des espèces dissociées et non dissociées aux concentrations et températures souhaitées, il est nécessaire d'utiliser des modèles. Dans ce travail c'est celui de Davis et De Bruin [3.14] qui est utilisé. Il fait l'hypothèse d'une répartition des espèces dissociées selon le coefficient de dissociation (3.5).

$$\gamma_{\pm} = \frac{\gamma_s}{\alpha_{\text{HNO}_3}} \quad (3.5)$$

Avec α_{HNO_3} le coefficient de dissociation de l'acide nitrique et γ_{\pm} le coefficient d'activité ionique

Pour déterminer le coefficient d'activité des espèces non dissociées (γ_u), une relation d'équilibre basée sur l'équation de Setchenov est utilisée par Davis et De Bruin [3.14].

$$\frac{\gamma_u}{\gamma_u^0} = \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_s^0} \right)^2 \frac{C}{C^0(1 - \alpha_{\text{HNO}_3})} \quad (3.6)$$

Avec γ_s^0 = Coefficient d'activité stœchiométrique maximal de la solution

γ_u^0 = Constante à déterminer

C^0 = Concentration molaire d'une solution contenant 100% d' HNO_3

Ces deux équations (3.5) et (3.6) permettent de connaître les valeurs du coefficient d'activité des espèces dissociées et non dissociées à condition de connaître le coefficient d'activité stœchiométrique et le coefficient de dissociation.

3.1.3. Evolution du coefficient de dissociation de l'acide nitrique

Le coefficient de dissociation de l'acide nitrique quantifie la répartition entre les espèces dissociées et non dissociées. Dans la suite de ces travaux, les espèces dissociées (ioniques) font référence aux espèces H^+ et NO_3^- . En effet, Ruas [3.44] indique qu'à des concentrations en acide nitrique inférieures à 11 mol/L les autres espèces dissoutes (NO_2^+ , HNO_2 , NO et NO_2) peuvent être négligées.

Le coefficient de dissociation est un paramètre bien étudié à 25°C car des techniques spectroscopiques permettent de quantifier les ions nitrate en solution [3.14, 3.44-3.47] (RMN du proton et analyse Raman).

La Figure 3.2 montre l'évolution du coefficient de dissociation de l'acide nitrique en fonction de X_{HNO_3} à 25°C mesurée expérimentalement par plusieurs auteurs.

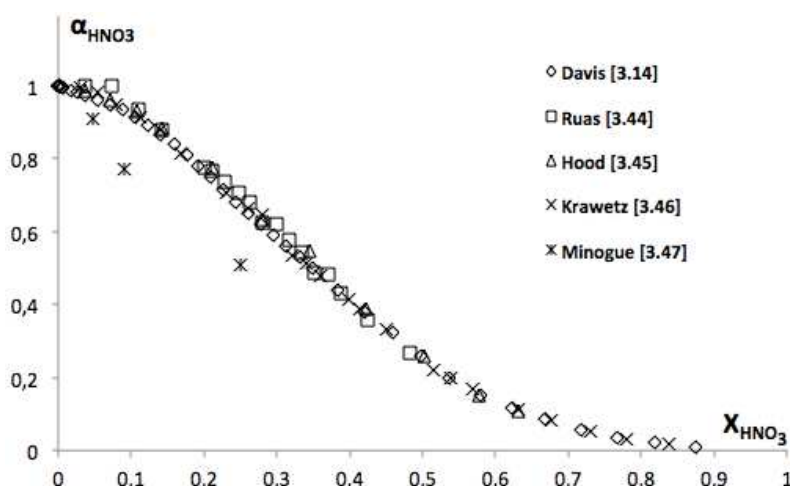


Figure 3.2 : Evolution du coefficient de dissociation de l'acide nitrique en fonction de la fraction molaire d'acide nitrique à 25°C

Il apparaît que le coefficient de dissociation diminue lorsque la fraction molaire augmente et la majorité des études expérimentales sont en accord sur son évolution. Seules les données de Minogue [3.47] sont inférieures à celles des autres études et ne sont donc pas considérées dans ces travaux.

Il existe uniquement deux études qui déterminent le coefficient de dissociation d' HNO_3 à des températures supérieures à 25°C : Hood à 70°C [3.45] et Krawetz à 50°C [3.46] (Annexe 3.2). Selon ces deux auteurs, le coefficient de dissociation semble diminuer lorsque la température augmente de 25 à 70°C mais l'allure de la courbe reste la même. L'ensemble de ces résultats permet de proposer une loi empirique pour la variation du coefficient de dissociation avec la molalité et la température.

$$\alpha_{HNO_3} = (1,05141 - 5,37455 X_{HNO_3} + 11,1244 X_{HNO_3}^2 - 10,8515 X_{HNO_3}^3 + 4,17163 X_{HNO_3}^4) \exp \left[\frac{-15,5528 + 1475,01 X_{HNO_3} - 1176,95 X_{HNO_3}^2 + 3048,05 X_{HNO_3}^3 - 5002,75 X_{HNO_3}^4}{T} \right] \quad (3.7)$$

Usuellement, des valeurs sont volontairement excluent des simulations pour pouvoir être comparées aux valeurs simulées (sans aucun biais). Néanmoins, comme il existe peu de données expérimentales en température, aucun point n'a été exclu de l'ajustement. Par conséquent, il n'est pas possible de vérifier/valider le recouvrement ajustement/expérience. Néanmoins, les deux polynômes de l'équation (3.7) sont optimisés à l'aide du logiciel Mathematica (version 9.0) afin de

minimiser les degrés de liberté possibles lors de l'ajustement tout en conservant un intervalle de confiance de plus de 95% entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales. C'est-à-dire que plusieurs formes d'équations ont été réalisées pour l'ajustement (polynomiales, exponentielles, mixtes ...) et la forme sélectionnée est celle qui contient le moins de degré de liberté.

Cette loi empirique est déterminée à partir des quelques points expérimentaux en température et peut être utilisée dans une première approximation. Il pourrait être nécessaire de mettre au point un modèle ou de réaliser des expériences supplémentaires pour déterminer plus précisément l'évolution du coefficient de dissociation de l'acide nitrique avec la température et son influence dans la répartition des espèces dissociées et non dissociées.

3.2. Coefficient d'activité stœchiométrique en fonction de la concentration en acide nitrique à 25°C

3.2.1. Etat de l'art

3.2.1.1. Les différentes méthodes pour obtenir des coefficients d'activité stœchiométrique

Les coefficients d'activité stœchiométrique (γ_s) sont obtenus de manière indirecte par la détermination du coefficient osmotique (Φ) et l'application de l'équation (3.8) obtenue en intégrant la relation de Gibbs-Duhem dans le cas d'une solution binaire :

$$\log(\gamma_s) = (\Phi - 1) + \int_0^m \frac{(\Phi - 1)}{m} \cdot dm \quad (3.8)$$

Les trois techniques les plus couramment utilisées pour obtenir un coefficient osmotique sont:

- la tonométrie (mesure des pressions partielles d'eau)
- les mesures isopièstiques
- la cryoscopie

Ces techniques et les équations permettant de relier les paramètres mesurés expérimentalement au coefficient osmotique sont décrites dans l'Annexe 3.1. La précision des mesures dépend à la fois de la technique utilisée et de la gamme de concentration en acide nitrique considérée, en particulier pour la tonométrie et la cryoscopie.

D'une part, la mesure de la pression partielle d'eau d'une solution électrolytique par les méthodes statiques ou dynamiques est peu adaptée aux milieux dilués, car la pression mesurée est trop proche de celle de l'eau pure.

D'autre part, la cryoscopie est une méthode précise pour obtenir l'activité d'eau d'une solution électrolytique à la température de congélation. En milieu dilué, l'incertitude dépend de la précision avec laquelle sont déterminés les températures de fusion et surtout le modèle d'extrapolation à la température ambiante. Ainsi, pour des milieux concentrés, les mesures de température de fusion ne sont pas suffisamment précises pour donner des résultats pertinents à température ambiante (incertitude trop élevée).

La Figure 3.3 montre la modélisation réalisée par Charrin au CEA Marcoule qui met en évidence la gamme d'utilisation de ces deux techniques et leurs limites [3.19].

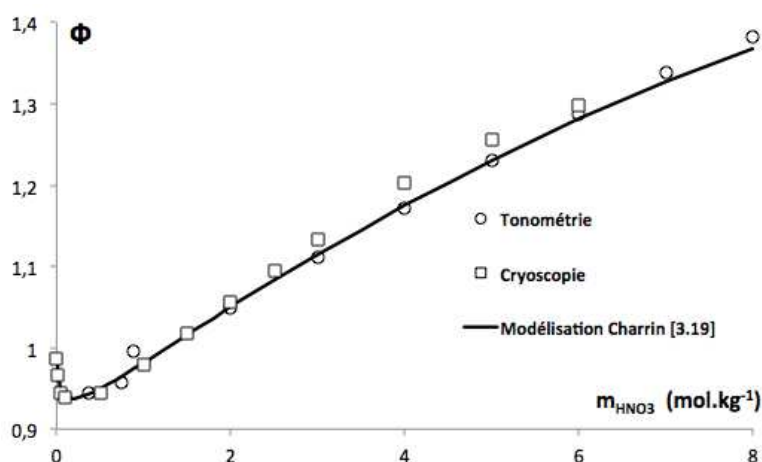


Figure 3.3 : Recouvrement des coefficients osmotiques obtenus par des mesures cryoscopiques et de tonométrie [3.19]

Cette représentation [3.19] confirme l'utilisation des mesures de cryoscopie à basse molalité ($< 3 \text{ mol.kg}^{-1}$) et celles de tonométrie à haute molalité ($> 0,5 \text{ mol.kg}^{-1}$). Il existe un recouvrement des deux techniques entre $0,5$ et 3 mol.kg^{-1} .

3.2.1.2. Bibliographie disponible du milieu binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C

En utilisant ces techniques expérimentales, de nombreux auteurs ont déterminé des pressions partielles d'eau et des activités d'eau du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Ces données ont été utilisées pour calculer les coefficients osmotiques et donc les coefficients d'activité stœchiométrique. Le Tableau 3.1 rassemble l'ensemble des études expérimentales réalisées à 25°C .

Tableau 3.1 : Synthèse des études expérimentales réalisées à 25°C qui permettent de calculer un coefficient osmotique

Auteurs	Type d'étude	Domaine de molalité étudiée (mol.kg^{-1})
Davis [3.14]	Pression	0 – 45,91
Charrin [3.19]	Isopiétique	1,58 – 11,99
Burdick [3.21]	Pression	0,84 – 64,05
Flatt [3.24]	Pression	0 – 34,33
Clavelin [3.25]	Pression	0 – 29,89
Stokes [3.26]	Cryoscopie	0,2 – 5,99
Haase [3.27]	Pression	2 – 28
Hartmann [3.28]	Cryoscopie	0,001 – 6
Tang <i>et al.</i> [3.29]	Pression	0,31 – 8,54
Yakimov [3.30]	Pression	6,83 – 24,65

Il apparaît qu'au moins 10 auteurs ont étudié le mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C dans des gammes de molalité parfois importantes comme Burdick [3.21] entre 0,84 et $64,05 \text{ mol.kg}^{-1}$ (soit une concentration en acide nitrique comprise entre 0,8 et $18,5 \text{ mol/L}$). Cependant, il faut être prudent avec les mesures réalisées à de forte concentration en acide nitrique puisque la pression partielle d'eau devient faible et les incertitudes importantes.

Après avoir converties toutes les mesures expérimentales en coefficient osmotique, la Figure 3.4 montre l'ensemble des points expérimentaux obtenus dans la littérature en fonction de la molalité à 25°C .

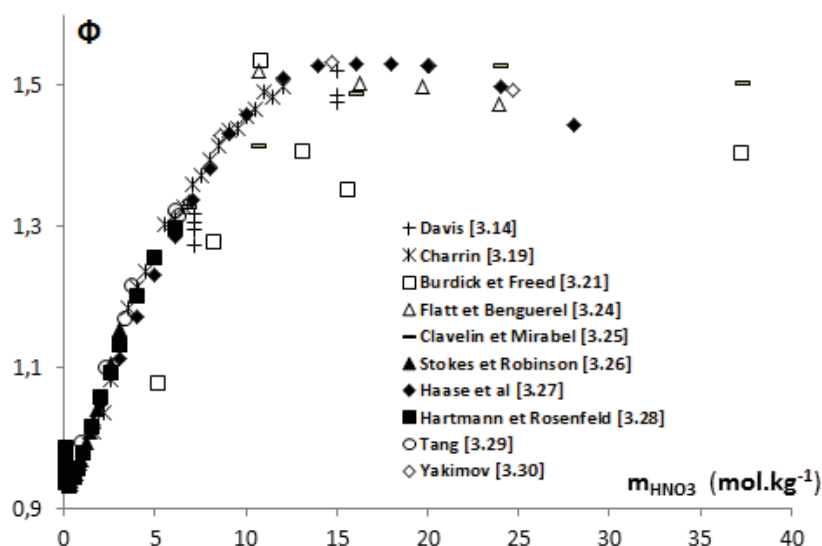


Figure 3.4 : Coefficient osmotique à 25°C en fonction de la molalité

L'analyse de ces travaux montre que plusieurs études sont en accord sur l'évolution du coefficient osmotique avec la molalité : Charrin [3.19], Stokes et Robinson [3.26], Haase [3.27], Hartmann et Rosenfeld [3.28], Tang [3.29] et Yakimov [3.30]. Cependant, quelques études ne concordent pas avec les autres :

- les mesures de Burdick [3.21] et Flatt [3.24]. Pour ces deux études, l'erreur vient probablement du réglage du montage expérimental puisque la mesure de la pression de l'eau pure à 25°C ne correspond pas à celle tabulée dans le Handbook [3.32]. De plus, la rectification (actualisation) effectuée sur leurs valeurs de pression partielle ne suffit pas pour obtenir des données comparables aux autres auteurs.
- les mesures de Clavelin et Mirabel [3.25] qui sont légèrement différentes de la tendance globale observée.
- les mesures de Davis [3.14] qui ne sont pas reproductibles (plusieurs mesures sont effectuées à une molalité de $7,5$ ou 16 mol.kg^{-1} et ne donnent pas la même valeur)

Finalement, ces 4 études ne sont pas retenues. L'ensemble des autres valeurs expérimentales forme une base de données qui sera utilisée pour une simulation du coefficient osmotique du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C .

3.2.1.3. Compilation de données et simulations à 25°C

Des études se sont déjà intéressées à la simulation du coefficient d'activité stœchiométrique à 25°C . Les simulations sont obtenues sur la base d'un travail bibliographique regroupant de nombreux auteurs (similaire à l'analyse réalisée dans le paragraphe précédent). Parmi elles, la simulation proposée par Hamer et Wu est considérée comme une référence. La Figure 3.5 montre

les simulations du coefficient d'activité stœchiométrique à 25°C proposées par Hamer et Wu [3.5], Charrin [3.19] et Redlich [3.20] en fonction de la molalité.

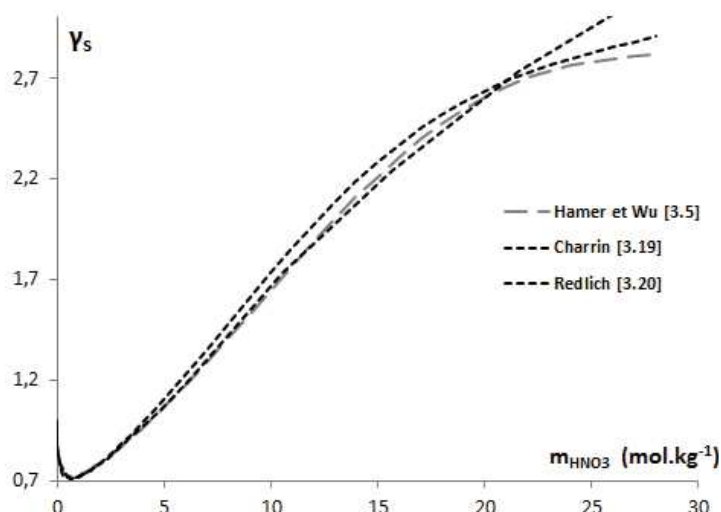


Figure 3.5 : Simulations du coefficient d'activité stœchiométrique à 25°C proposées par Hamer et Wu, Charrin et Redlich

L'évolution du coefficient d'activité stœchiométrique en fonction de la molalité à 25°C est proche pour ces trois études. Néanmoins, Hamer et Wu [3.5] ainsi que Redlich [3.20] utilisent à la fois des valeurs expérimentales et des recueils de la bibliographiques. L'inconvénient est alors que certaines publications sont comptabilisées plusieurs fois, ce qui introduit une pondération des données et donc un biais (non discuté/justifié) dans la simulation.

Au contraire, Charrin [3.19] a effectué une simulation basée uniquement sur des valeurs expérimentales en prenant soin de ne pas utiliser deux fois la même source. L'étude critique qu'il réalise sur les différentes littératures disponibles semble indiquer que la simulation qu'il propose est la plus aboutie actuellement à 25°C.

3.2.2. Réalisation d'une simulation du coefficient d'activité stœchiométrique à 25°C

Bien que des simulations du coefficient d'activité stœchiométrique à 25°C existent (notamment celle de Charrin [3.19]), les auteurs ont effectué des choix concernant les études expérimentales à considérer et à exclure qui nous semblent susceptible d'être améliorés. Ainsi, il a été décidé de construire une simulation à partir de la base de données exposée dans le Tableau 3.1. La recherche bibliographique a été réalisée par Charrin à Marcoule et aucune nouvelle publication n'est proposée depuis ses travaux. Néanmoins, le choix des données utilisées dans la simulation est différent.

3.2.2.1. Modèle utilisé

Il existe de nombreux modèles qui permettent d'estimer les coefficients d'activité stœchiométrique des solutions binaires en s'appuyant sur des calculs thermodynamiques.

Dans cette étude, il a été décidé d'utiliser le modèle proposé par Hamer et Wu basé sur le modèle de Debye-Huckel. Ce modèle permet d'exprimer simplement le coefficient osmotique en fonction de la force ionique de la solution (et donc de la concentration d'acide nitrique), suivant l'équation :

$$\Phi = 1 - \left\{ \frac{1,17625 \cdot |z^+ \cdot z^-|}{I_s \cdot a_1} \cdot \left[(1 + a_1 \cdot \sqrt{I_s}) - 2 \cdot \ln(1 + a_1 \cdot \sqrt{I_s}) - \frac{1}{(1 + a_1 \cdot \sqrt{I_s})} \right] - \frac{1}{2} b_1 \cdot m_{\text{HNO}_3} \right. \\ \left. - \frac{2}{3} c_1 \cdot m_{\text{HNO}_3}^2 - \frac{3}{4} d_1 \cdot m_{\text{HNO}_3}^3 - \frac{4}{5} e_1 \cdot m_{\text{HNO}_3}^4 \right\} \quad (3.9)$$

Avec m_{HNO_3} la molalité de l'acide nitrique (mol.kg^{-1}), z^i charge d'un ion i quelconque en solution (ici 1), I_s la force ionique de la solution (mol.kg^{-1}) et a_1 , b_1 , c_1 , d_1 , e_1 des paramètres ajustables.

Le coefficient d'activité stœchiométrique (γ_s) se déduit de la valeur du coefficient osmotique par l'utilisation de la relation (3.8). En combinant les équations (3.8) et (3.9) on aboutit à :

$$\log(\gamma_s) = - \frac{1,17625 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + a_1 \sqrt{I_s}} + b_1 \cdot m_{\text{HNO}_3} + c_1 \cdot m_{\text{HNO}_3}^2 + d_1 \cdot m_{\text{HNO}_3}^3 + e_1 m_{\text{HNO}_3}^4 \quad (3.10)$$

Où les paramètres ajustables (a_1 , b_1 , c_1 , d_1 et e_1) sont déterminés lors de la simulation du coefficient osmotique et permettent également de modéliser le coefficient d'activité stœchiométrique.

3.2.2.2. Application

En accord avec l'analyse de la littérature (paragraphe 3.2.1.2) réalisée, les valeurs expérimentales retenues pour la simulation du coefficient osmotique en fonction de la molalité à 25°C proviennent des publications suivantes : Charrin [3.19], Stokes et Robinson [3.26], Haase [3.27], Hartmann et Rosenfield [3.28], Tang [3.29] et Yakimov [3.30]. Le Tableau 3.2 indique la différence entre les études bibliographiques considérées dans la simulation de Charrin et celles retenues dans ces travaux.

Tableau 3.2 : Etudes bibliographiques considérées dans la simulation de Charrin et dans ces travaux, les études retenues pour chaque auteur sont symbolisées par une croix (X)

Auteur	[3.19]	Modèle
Charrin [3.19]	X	X
Flatt [3.24]	X	
Stokes [3.26]		X
Haase [3.27]	X	X
Hartmann [3.28]	X	X
Tang <i>et al.</i> [3.29]	X	X
Yakimov [3.30]	X	X

Il existe deux différences dans le choix des études bibliographiques à inclure dans la simulation. En effet, les quelques mesures cryoscopiques de Stokes [3.26] sont retenues uniquement dans ce travail alors que l'étude de Flatt [3.24] est considérée seulement dans le travail de Charrin.

La simulation se fait à l'aide de l'équation préconisée par Hamer et Wu (3.9) et l'ajustement est réalisé par le logiciel Mathematica (version 9.0) afin d'obtenir l'équation (3.11) (Figure 3.6) à partir de l'ensemble des valeurs expérimentales retenues dans ces travaux (Annexe 3.3).

$$\Phi = 1 - \left\{ \frac{1,17625|z^+z^-|}{2,71I_s} \left[(1 + 1,39\sqrt{I_s}) - 2 \ln(1 + 1,39\sqrt{I_s}) - \frac{1}{(1 + 1,39\sqrt{I_s})} \right] - 0,086m_{\text{HNO}_3} - 0,0037m_{\text{HNO}_3}^2 - 4,79 \cdot 10^{-5}m_{\text{HNO}_3}^3 \right\} \quad (3.11)$$

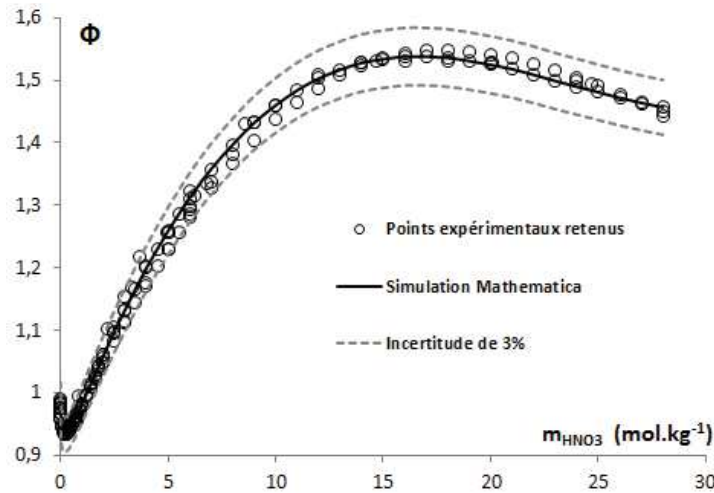


Figure 3.6 : Vérification du recouvrement entre le nuage de points expérimentaux retenus (Annexe 3.3) et l'ajustement proposée par le logiciel Mathematica (équation (3.11))

La forme de l'équation proposée par Hamer et Wu (3.9) semble bien adaptée pour simuler la variation du coefficient osmotique en fonction de la molalité à 25°C (respect de l'évolution). De plus, tous les points expérimentaux retenus sont compris dans une incertitude de 3% des valeurs simulées, ce qui montre une certaine homogénéité des résultats de la littérature. Le coefficient d'activité stœchiométrique peut alors être déduit de l'équation (3.11) en utilisant l'équation (3.10) pour obtenir l'équation (3.12).

$$\log(\gamma_s) = -\frac{1,17625 \cdot \sqrt{I_s}}{1 + 1,39\sqrt{I_s}} + 0,086m_{\text{HNO}_3} + 0,0037m_{\text{HNO}_3}^2 + 4,79 \cdot 10^{-5}m_{\text{HNO}_3}^3 \quad (3.12)$$

3.2.3. Comparaison des simulations à 25°C

La Figure 3.7 indique l'écart entre la simulation réalisée par Charrin [3.19] (jugée la plus aboutie à 25°C) et les valeurs obtenues dans la simulation proposée dans ces travaux par l'équation (3.12).

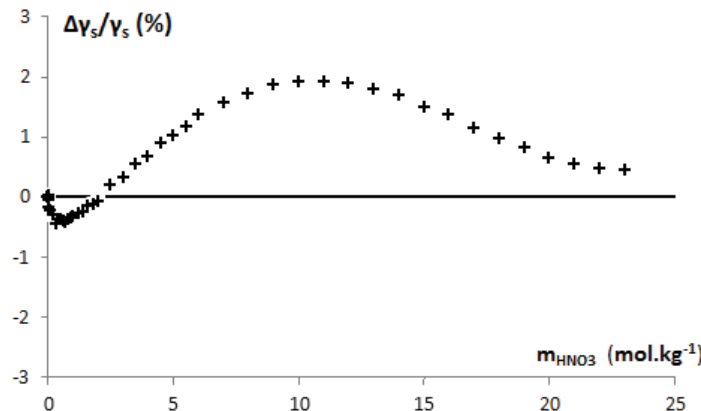


Figure 3.7 : Ecart entre la simulation réalisée par Charrin [3.19] et les valeurs obtenues par l'équation (3.12)

Cette figure montre des différences entre les deux simulations, principalement pour des faibles molalités (entre 0 et $2,5 \text{ mol.kg}^{-1}$ où les mesures proviennent de la cryoscopie) et entre 5 et 15 mol.kg^{-1} (où les mesures proviennent de la pression partielle). Néanmoins, les deux simulations proviennent d'une synthèse de la littérature et sont soumises à interprétation (deux publications de différence entre les simulations) pourtant leurs écarts n'excèdent pas 2%.

Finalement, il semble que l'influence des valeurs expérimentales retenues dans cette étude et dans la simulation de Charrin ([3.24] et [3.26]) est faible par rapport à l'ensemble des points considérés (Annexe 3.3). L'analyse et la simulation réalisées par Charrin semblent correctes et auraient pu être utilisées directement. Néanmoins, dans la suite de ces travaux c'est notre simulation (équation (3.12)) qui sera considérée.

3.3. Modélisation du coefficient d'activité stœchiométrique en fonction de la température

3.3.1. Etat de l'art

3.3.1.1. Données expérimentales

Il existe peu d'études expérimentales qui proposent des valeurs de coefficient d'activité stœchiométrique du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à des températures différentes de 25°C . Seuls trois études expérimentales ont conduits à des mesures de pression d'eau à 50°C [3.21, 3.27, 3.31]. Cependant, les mesures de pression de l'eau pure à 50°C de Burdick [3.21] et Sproesser [3.31] sont différentes de celles tabulées dans le Handbook [3.32]. La correction de cette valeur (actualisation) n'a pas suffi pour rendre les mesures pertinentes et il semble que le dispositif expérimental utilisé par ces auteurs n'est pas fiable en température. Ainsi, seules les données expérimentales de Haase *et al.* [3.27]) sont retenues à 50°C (Annexe 3.2).

Parmi les auteurs qui ont travaillé à 20°C [3.22, 3.23, 3.31, 3.43], Sproesser [3.31] n'obtient pas la même valeur de pression de l'eau pure que celle tabulée dans le Handbook [3.32]. Ainsi, ces valeurs ne sont pas considérées dans cette étude. La Figure 3.8 montre les valeurs du coefficient osmotique déterminé par Potier [3.22], Vandony [3.23] et Wilson [3.43] en fonction de la molalité à 20°C .

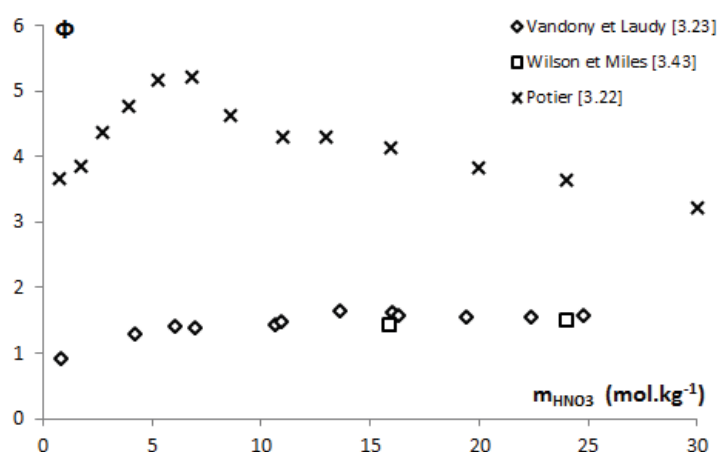


Figure 3.8 : coefficient osmotique déterminé par Potier [3.22], Vandony [3.23] et Wilson [3.43] en fonction de la molalité à 20°C

Il apparaît que les données expérimentales de Potier [3.22] sont supérieures à celles de Vandony [3.23] et Wilson [3.43] et ne sont pas retenues à 20°C .

Finalement, il existe 3 études pour développer une simulation en température : les données de Haase [3.27] à 50°C et les données de Vandony [3.23] et Wilson [3.43] à 20°C (Annexe 3.2). Ce recueil est insuffisant pour pouvoir appliquer la même méthodologie que la simulation réalisée à

25°C (via l'équation proposée par Hamer et Wu). De plus, aucune expérience n'est réalisée à des températures proches de celles utilisées dans l'étape de dissolution du combustible nucléaire usé. Par conséquent, il a été choisi d'utiliser un modèle n'utilisant pas cette base expérimentale.

3.3.1.2. Modèle de Clegg et Brimblecombe

Pour pallier au manque de données, Clegg et Brimblecombe propose dans les années 1990 une simulation du coefficient d'activité stœchiométrique de l'acide nitrique en fonction de la molalité et de la température. La Figure 3.9 montre la différence entre la simulation réalisée par Charrin [3.19] et la modélisation proposée par Clegg à 25°C [3.42].

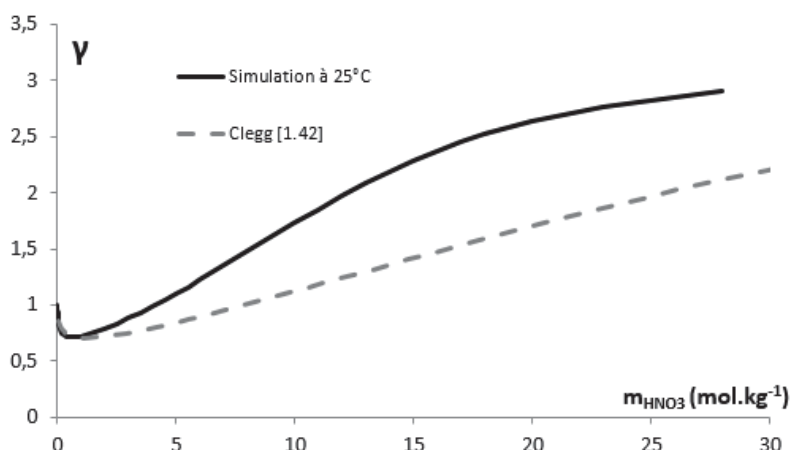


Figure 3.9 : Différence entre la simulation réalisée et celle de Clegg

Il apparaît que la simulation de Clegg à 25°C n'est pas en accord avec la simulation proposée. Cela vient probablement du fait que Clegg et Brimblecombe ont établi une modélisation à 25°C en considérant toutes les études existantes (à des températures inférieures à 25°C). L'inconvénient de cette méthodologie est l'introduction de biais ou de simplification pour transposer les données expérimentales à basse température jusqu'à une température de 25°C. Ainsi, leur modélisation à 25°C n'est pas assez robuste pour pouvoir être considérée (raison pour laquelle elle n'apparaît pas dans l'étude à 25°C).

Néanmoins, leur méthode d'extrapolation est intéressante, les relations sont basées sur les capacités calorifiques et les enthalpies libres permettant d'extrapoler le coefficient d'activité stœchiométrique (3.13) :

$$\log(\gamma_{s,T}) = \log(\gamma_{s,298,15K}) + \frac{y}{9}\Delta_r G - \frac{z}{9}\Delta C_p + \frac{\Omega}{9}\Gamma_2 \quad (3.13)$$

Avec ϑ = le nombre d'ions produit lors de la dissociation (pour HNO_3 , $\vartheta=2$)

Γ_2 = dérivée de ΔC_p par rapport à la température

y, z, Ω = paramètres permettant l'ajustement de la température

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + 0,5\sqrt{m} \frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial m^{\frac{1}{2}}} \quad (3.14)$$

$$\Delta C_p = C_p^0 - C_p^0(298,15 \text{ K}) \quad (3.15)$$

$$C_p^0 = C_p^0(298,15 \text{ K}) + 0,5\sqrt{m} \frac{\partial C_p^0}{\partial m^{\frac{1}{2}}} \quad (3.16)$$

Avec C_p^0 = capacité calorifique de l'état standard

$C_p^0(298,15 \text{ K})$ = capacité calorifique de l'état standard à la température de référence

Les paramètres y, z, Ω permettent également de tenir compte de la variation de température et sont basés sur l'écart entre la température de référence et la température souhaitée :

$$y = \frac{(T_r - T)}{2,303 R T T_r} \quad (3.17)$$

$$z = T_r y - \frac{1}{R} \log\left(\frac{T_r}{T}\right) \quad (3.18)$$

$$\Omega = T_r \left(z + \frac{1}{2(T_r - T) y} \right) \quad (3.19)$$

Avec T_r = Température de référence (298,15 K)

En se basant sur le même principe, Clegg et Brimblecombe [3.42] proposent également une équation permettant d'extrapoler l'activité de l'eau:

$$\log(a_{H_2O,T}) = \log(a_{H_2O,298.15K}) + y\Delta_r G_1 - z\Delta C p_1 + \Omega \Gamma_1 \quad (3.20)$$

Avec $\Delta_r G_1$ = Enthalpie libre de l'eau

$\Delta C p_1$ = Capacité calorifique de l'eau

Γ_1 = dérivée de $\Delta C p_1$ par rapport à la température

$$\Delta_r G_1 = -0,5 \left(\frac{M_{H_2O}}{1000} \right) m^{3/2} \frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial m^{\frac{1}{2}}} \quad (3.21)$$

$$\Delta C p_1 = -0,5 \left(\frac{M_{H_2O}}{1000} \right) m^{3/2} \frac{\partial C p^0}{\partial m^{\frac{1}{2}}} \quad (3.22)$$

Clegg et Brimblecombe utilisent des lois empiriques dérivées des équations de Debye-Huckel pour déterminer les enthalpies ($\Delta_r G^0$) et les capacités calorifiques ($C p^0$) du mélange binaire HNO_3 - H_2O . Dans le cadre de cette thèse, une approche différente est réalisée : l'évolution des capacités calorifiques ($C p^0$) avec la molalité est déterminée par une étude bibliographique (recueil et analyse) et l'évolution avec la température est supposée linéaire (dans une première approximation). Les enthalpies libres ($\Delta_r G^0$) sont ensuite déduites des capacités calorifiques par une loi dérivée de Kirchoff.

3.3.1.3. Evolution des capacités calorifiques

Les valeurs de capacité calorifique obtenues expérimentalement proviennent essentiellement d'expérience de calorimétrie. Cette technique, basée sur les quantités de chaleur échangée à pression ou volume constant, possède les mêmes inconvénients que les mesures cryoscopiques. C'est-à-dire dans des milieux concentrés les incertitudes sont élevées et les mesures peu précises.

Des études expérimentales, tabulations et simulations permettent de déterminer la capacité calorifique du mélange binaire HNO_3 - H_2O en fonction de la molalité [3.34-3.41]. Parmi elles, les études de Mishchenko [3.39, 3.40] rassemblent le plus de données expérimentales et simulées mais l'auteur ne précise et ne différencie pas ces deux sources de données. Néanmoins, une loi empirique peut être déterminée :

$$\frac{\partial \text{Cp}^0}{\partial T} = -64,076 + 11,894m_{\text{HNO}_3} - 0,2417m_{\text{HNO}_3}^2 \quad (3.23)$$

Avec Cp^0 en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Dans une première approximation la variation avec la température est considérée comme linéaire.

Conclusion

En absence de données expérimentales, les équations de Hamer et Wu ne peuvent pas être appliquées et il faut avoir recours à un autre modèle pour simuler l'évolution du coefficient d'activité stœchiométrique et de l'activité de l'eau du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ avec la température. Les relations proposées par Clegg et Brimblecombe sont basées sur les capacités calorifiques du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ et peuvent permettre d'estimer γ_s et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ en fonction de la température.

3.3.2. Application des relations de Clegg et Brimblecombe

Le Tableau 3.3 permet de résumer les lois empiriques qui ont été déterminées dans ces travaux et qui sont utilisées dans les relations d'extrapolation proposées par Clegg et Brimblecombe (3.13) et (3.20).

Tableau 3.3 : les lois empiriques déterminées dans ces travaux et utilisées dans les relations d'extrapolation proposées par Clegg et Brimblecombe

Variable	Loi empirique déterminée dans ces travaux	N°
$\text{Cp}^0(m_{\text{HNO}_3}) (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$-64,076 + 11,894m_{\text{HNO}_3} - 0,2417m_{\text{HNO}_3}^2$	(3.23)
$\Delta_r G (\text{J.mol}^{-1})$	$387,77 - 88,71m_{\text{HNO}_3} + 199,20m_{\text{HNO}_3}^2 - 7,27m_{\text{HNO}_3}^3$	(3.24)
$\Delta_r G_1 (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$-10,73 + 56,91m_{\text{HNO}_3} - 29,84m_{\text{HNO}_3}^2 + 0,60m_{\text{HNO}_3}^3$	(3.25)
$\Delta \text{Cp} (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$14,83 + 45,51m_{\text{HNO}_3} - 3,33m_{\text{HNO}_3}^2 + 0,07m_{\text{HNO}_3}^3$	(3.26)
$\Delta \text{Cp}_1 (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$-0,07 + 0,10m_{\text{HNO}_3} - 0,45m_{\text{HNO}_3}^2 + 0,05m_{\text{HNO}_3}^3 - 1,1 \cdot 10^{-4}m_{\text{HNO}_3}^4$	(3.27)
Γ_2	$-4,05 \cdot 10^{-2} - 5,04 \cdot 10^{-2}m_{\text{HNO}_3} + 7,45 \cdot 10^{-4}m_{\text{HNO}_3}^2$	(3.28)
Γ_1	$-3,43 \cdot 10^{-3} + 7,35 \cdot 10^{-2}m_{\text{HNO}_3} + 5,26 \cdot 10^{-1}m_{\text{HNO}_3}^2$	(3.29)

L'ensemble de ces lois empiriques est valable pour une molalité comprises entre 0 et 35 mol.kg^{-1} . Ainsi, après application des relations, la Figure 3.10 illustre l'évolution du coefficient d'activité stœchiométrique et de l'activité de l'eau déterminée en fonction de la molalité pour différentes températures.

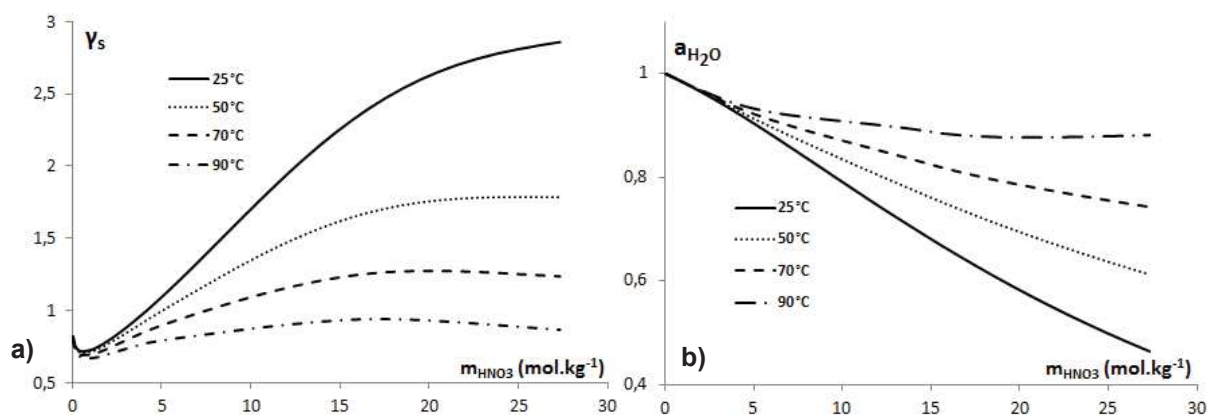


Figure 3.10 : Evolution (a) du coefficient d'activité stœchiométrique et (b) de l'activité de l'eau en fonction de la molalité pour différentes températures

Cette simulation montre que le coefficient d'activité stœchiométrique diminue lorsque la température augmente. Les variations constatées sont conformes aux évolutions d'un coefficient d'activité avec la température. Néanmoins, la diminution est importante puisque γ_s reste proche de 1 lorsque la température est de 90°C. Ainsi, le comportement du mélange $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ se rapproche de celui d'une solution idéale lorsque la température augmente ($\gamma = 1$).

La simulation montre également que l'activité d'eau du mélange $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ augmente lorsque la température augmente. Il apparaît que plus la température est grande moins les variations de l'activité d'eau sont importantes.

Pour ces deux grandeurs thermodynamiques, les variations constatées coïncident avec celles attendues dans les lois thermodynamiques classiques. Néanmoins, l'évolution semble importante et il est possible que les relations proposées par Clegg et Brimblecombe exacerbent l'effet de la température. Néanmoins, il sera possible de modifier ou de déterminer de nouveaux paramètres ajustables (γ , z et Ω) pour corriger cet effet en fonction de la littérature le cas échéant.

3.3.3. Discussion

En appliquant les lois empiriques de Hamer et Wu, les pressions osmotiques déterminées expérimentalement par Haase à 50°C peuvent être converties en coefficient d'activité stœchiométrique et comparées à la modélisation réalisée dans ces travaux (Figure 3.11).

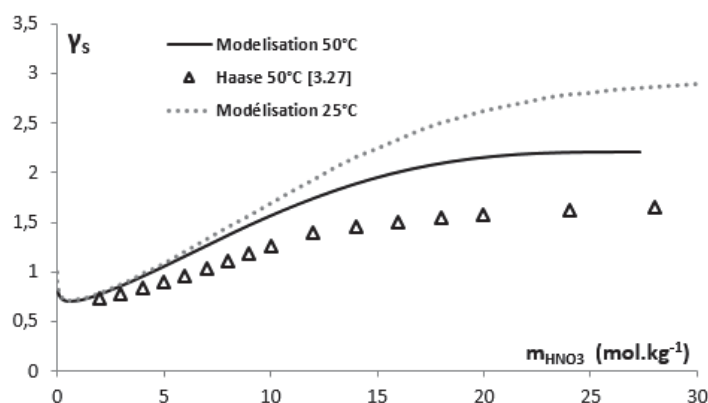


Figure 3.11 : Comparaison entre le coefficient d'activité stœchiométrique déterminé par le modèle thermodynamique basé sur les capacités calorifiques (à partir des équations de Clegg) et les données expérimentales de Haase

Il existe une différence importante entre les données issues de travaux de Haase et la simulation réalisée à 50°C. La variation avec la température proposée par les mesures expérimentales de

Haase est plus élevée. Cette différence peut s'expliquer de plusieurs manières, d'une part en incriminant les mesures de Haase :

- par la méthode utilisée pour modéliser les données de Haase à 50°C, puisque les lois empiriques de Hamer et Wu n'ont jamais été vérifiées à cette température
- par les membranes poreuses utilisées par Haase dans ces expériences de tonométrie qui peuvent ne pas être adaptées à des expériences en température (si elles ne prennent pas en compte la dilatation thermique).

D'autre part, en remettant en cause le modèle proposé :

- par l'ajustement en température réalisée à l'aide des équations de Clegg et Brimblecombe (à travers les paramètres ajustables y , z et Ω)
- par l'hypothèse de la variation linéaire de la capacité calorifique avec la température (réalisée en première approximation pour l'application des relations de Clegg et Brimblecombe).

De même, si les données de Haase sont utilisées pour calculer la variation de l'activité de l'eau en fonction de la molalité à 50°C, il apparaît également une évolution plus importante avec la température (par rapport à notre simulation).

Finalement, la comparaison avec cette étude expérimentale à 50°C montre que la modélisation du coefficient d'activité stœchiométrique avec la température semble incertaine à partir de cette température. Il est donc nécessaire d'acquérir davantage de données expérimentales à des températures supérieures à 25°C pour adapter l'extrapolation proposée.

Néanmoins, comme indiquée dans l'étude bibliographique il existe également quelques mesures de la pression partielle d'eau du mélange $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 20°C qui n'ont pas été utilisées dans la simulation thermodynamique à 25°C où dans l'application du modèle de Clegg. Ainsi, les mesures de Vandony [3.23] et Wilson [3.43] reportées sur la Figure 3.8 peuvent être converties en coefficient d'activité stœchiométrique par application de la relation de Hamer et Wu. La Figure 3.12 permet de comparer les coefficients d'activité stœchiométrique obtenus par la simulation à 20°C des résultats de Vandony et Wilson et les simulations.

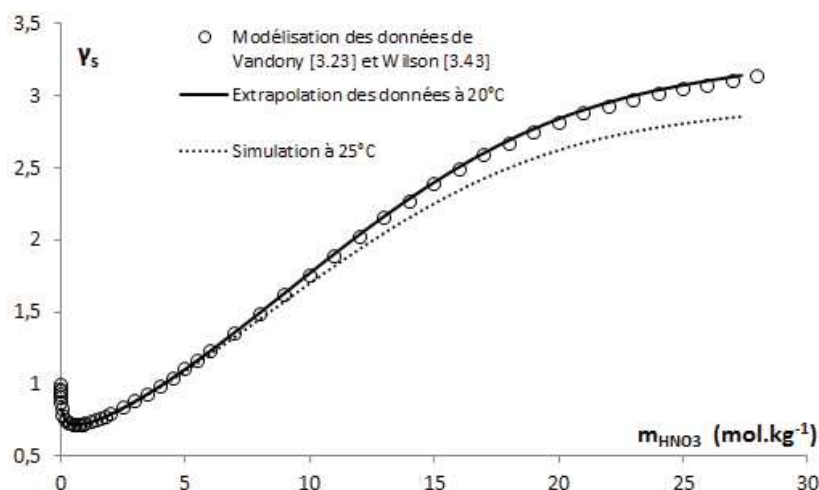


Figure 3.12 : Comparaison entre les coefficients d'activité stœchiométrique obtenus par la simulation à 20°C des résultats de Vandony et Wilson (rond) et les données proposées par le modèle thermodynamique (trait plein). La simulation à 25°C apparaît en pointillés pour indication.

Tout d'abord, il apparaît que la diminution de la température de 25 à 20°C augmente les valeurs du coefficient d'activité stœchiométrique du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Ensuite, il existe une bonne cohérence entre les données extrapolées à 20°C et les valeurs expérimentales de Vandony [3.23]

et Wilson [3.43]. Bien que l'écart de température soit faible (5°C), ces résultats permettent de conforter la méthode utilisée pour l'extrapolation en température.

Conclusion

L'application des relations de Clegg et Brimblecombe (équations (3.13) et (3.20)) a permis de proposer des coefficients d'activité stœchiométrique et l'activité de l'eau du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à différentes températures. Ainsi, ces paramètres thermodynamiques ont été estimés pour des températures comprises entre 0 et 106°C. La comparaison effectuée à 20°C entre des expériences de la littérature et la simulation, conforte la robustesse de la démarche appliquée lors de ces travaux. En revanche, la comparaison effectuée à 50°C entre les expériences de Haase et la simulation n'est pas concluante.

Dans tous les cas, le modèle thermodynamique développé comporte quelques limites ainsi que plusieurs axes d'amélioration (si des expériences futures viennent à confirmer les tendances proposées). En effet, il est basé sur des données de la littérature et il est toujours possible d'améliorer ou d'affiner les résultats en ajoutant de nouvelles données (à la fois pour les coefficients osmotiques et pour les capacités calorifiques). Cependant, il prend en compte un nombre important d'études expérimentales, et se révèle le plus complet possible à ce jour.

3.4. Conclusion

Les méthodes expérimentales et modèles mis à la disposition du physico-chimiste pour déterminer indirectement les coefficients d'activité du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C sont nombreuses. En tenant compte de la spécificité et du domaine de validité de chacune des méthodes, celles-ci peuvent être combinées pour obtenir un ensemble de points expérimentaux et une simulation robuste à 25°C.

En revanche, peu de données expérimentales existent à des températures différentes de 25°C et il n'est alors plus possible d'appliquer les équations empiriques ou modèles basés sur des mesures expérimentales. Il faut avoir recours à des modèles d'extrapolation comme celui proposé par Clegg et Brimblecombe qui est le seul à avoir été appliqué au mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Ce modèle qui se base sur des mesures de capacités calorifiques de l'acide nitrique connaît plusieurs lacunes provenant des difficultés à réaliser des mesures expérimentales dans des conditions extrêmes de concentration en acide nitrique (à très faible ou forte concentration). De plus, l'hypothèse d'une évolution linéaire des capacités calorifiques avec la température est généralement erronée. La comparaison avec des données expérimentales à 20°C est correcte mais pour des valeurs à 50°C le modèle est trop éloigné des expériences réalisées par Haase. Finalement, la modélisation proposée est une première étape pour décrire les coefficients d'activité stœchiométrique et l'activité de l'eau en température mais il est nécessaire de renforcer la base expérimentale (coefficient osmotique ou capacité calorifique) pour la modifier et la rendre plus robuste.

Les coefficients d'activité ionique peuvent être déterminés par des équations proposées par Davis et De Bruin qui font intervenir le coefficient de dissociation. Comme pour toutes les mesures expérimentales en température, le coefficient de dissociation de l'acide nitrique a été peu étudié. Cependant, une loi empirique est déterminée à partir de quelques points expérimentaux en température et est utilisée dans une première approximation. Il pourrait être nécessaire de mettre au point un modèle pour déterminer plus précisément l'évolution du coefficient de dissociation avec la température et son influence dans la répartition des espèces dissociées et non dissociées.

Finalement, l'état de l'art indique de nombreuses lacunes dans les études expérimentales ou les

modèles développés pour obtenir des données thermodynamiques du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ en température. Ainsi, cette modélisation permet d'améliorer la connaissance du comportement à l'équilibre thermodynamique du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à des températures proches de 25°C .

Enfin, à travers les différentes équations modélisées, cette étude permet d'aboutir à un programme thermodynamique présenté sur la Figure 3.13.

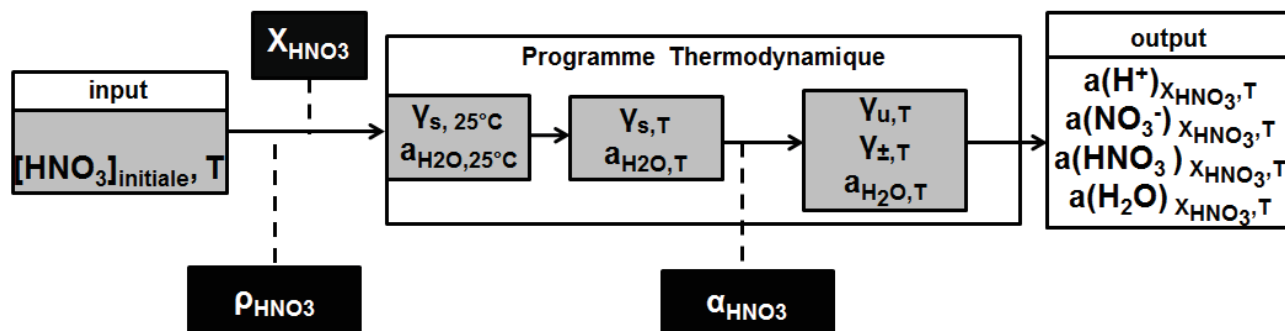


Figure 3.13 : Programme thermodynamique développé dans cette étude

Avec X_{HNO_3} = Fraction molaire de l'acide nitrique dans le mélange $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

$a(\text{H}^+)$ = Activité de l'espèce ionique H^+

$a(\text{NO}_3^-)$ = Activité de l'espèce ionique NO_3^-

$a(\text{H}_2\text{O})$ = Activité de l'eau dans le mélange $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

$a(\text{HNO}_3)$ = Activité de l'espèce non dissociée en solution HNO_3

ρ_{HNO_3} = Masse volumique du mélange (g.cm^{-3})

Ce programme détermine le coefficient d'activité stœchiométrique ainsi que celui des espèces dissociées et non dissociées, de l'activité de l'eau, la masse volumique et le coefficient de dissociation du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

En fonction de la concentration en acide nitrique et de températures. Les équations qui sont incluses dans ce programme sont modifiables et perfectible pour que la modélisation concorde avec l'expérience. Un de ces avantages réside dans le fait que les données d'entrée nécessaires sont uniquement la concentration en acide nitrique et la température (facilement accessible expérimentalement).

Annexe 3.1 : Présentation des différentes techniques

La tonométrie

La tonométrie est la mesure des pressions partielles (d'acide ou d'eau) liées ici à l'équilibre liquide-vapeur du système $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Généralement, trois méthodes d'acquisition peuvent être utilisées.

Méthode dynamique

La méthode dynamique consiste à calculer la pression partielle de l'acide nitrique à partir d'un dosage de la phase vapeur. Un courant de gaz inerte, de volume connu, circule à travers la solution. Après condensation de la vapeur, un dosage de l'acidité ou des ions nitrate permet de connaître la quantité d'acide présente dans le condensat. Les pressions mesurées étant faibles, la loi des gaz parfaits s'applique, permettant ainsi de déduire la pression partielle en HNO_3 . Celle de l'eau est ensuite déterminée par différence de masse de condensat.

Méthode statique

Contrairement à la méthode dynamique, le principe de la méthode statique réside dans la mesure de la pression totale régnant au-dessus d'une solution aqueuse d'acide nitrique. La valeur de la pression totale, mesurée à l'aide d'un baromètre, permet de déterminer les pressions partielles de chacun des constituants en utilisant les relations de Dalton et Duhem-Margules.

Méthode combinée

Dans cette méthode, les procédés dynamique et statique sont conjugués et permettent de calculer les pressions partielles de l'acide et du solvant.

Les mesures isopiéstiques

Les mesures isopiéstiques sont basées sur le principe d'équilibre : deux solutions d'électrolytes vont diffuser de l'une vers l'autre jusqu'à ce que leur pression partielle de l'eau s'égalise. L'une des solutions sert de référence, ainsi il est nécessaire de connaître la variation de la pression

Les mesures cryoscopiques

La cryoscopie réside dans la mesure de l'abaissement de la température de fusion ΔT d'un électrolyte de molalité, m . La mesure de cet abaissement est reliée à la pression osmotique de la solution et à la température de fusion notée, θ_f . A cette température, les potentiels chimiques de l'eau solide et liquide sont égaux. Il est alors possible d'obtenir la pression osmotique de la solution à la température de fusion. Puis il faut rapporter la valeur déterminée à 25°C en appliquant le même principe aux grandeurs molaires partielles relatives à l'eau.

La mesure de potentiel

C'est une technique applicable uniquement aux solutions très diluées. Outre la mesure du potentiel, il est nécessaire de déterminer le nombre de transport des protons (en utilisant une cellule de Hittorf) pour pouvoir estimer le coefficient d'activité ionique de la solution.

L'ensemble de ces techniques est détaillé de manière plus précise dans la thèse de N. Charrin [3.19].

Annexe 3.2 : Données expérimentales des coefficients osmotiques et des coefficients de dissociation disponibles dans la littérature

Tableau A3.2.1 : Coefficients osmotiques déterminés expérimentalement par des auteurs à différentes températures

Haase 50°C [3.27]		Vandony 20°C [3.23]		Wilson 20°C [3.43]	
m_{HNO_3} (kg.mol ⁻¹)	(Φ)	m_{HNO_3} (kg.mol ⁻¹)	(Φ)	m_{HNO_3} (kg.mol ⁻¹)	(Φ)
2	1,015	0,887	0,907	15,9	1,425
3	1,064	4,248	1,294	24	1,486
4	1,107	6,07	1,407	36,72	1,360
5	1,15	7,016	1,377	52,46	1,162
6	1,186	10,7	1,421		
7	1,23	10,96	1,466		
8	1,271	13,62	1,625		
9	1,307	16,05	1,605		
10	1,336	16,3	1,556		
12	1,37	19,42	1,542		
14	1,373	22,41	1,534		
16	1,355	24,8	1,568		
18	1,342				
20	1,329				
24	1,301				
28	1,274				

Tableau A3.2.1 : Coefficients de dissociation déterminés expérimentalement par des auteurs à différentes températures

Krawetz 50°C [3.46]		Hood 70°C [3.45]	
m_{HNO_3} (kg.mol ⁻¹)	α_{HNO_3}	m_{HNO_3} (kg.mol ⁻¹)	α_{HNO_3}
1,706604007	1	2,066820607	0,974
3,170529534	0,972	4,287757676	0,925
4,860092901	0,95	6,635466008	0,876
6,952534021	0,878	9,151134805	0,806
9,099025552	0,846	14,79123915	0,68
11,30094177	0,797	21,53283515	0,548
14,03531228	0,728	29,23993627	0,45
16,67375105	0,671	40,43737183	0,318
19,59305937	0,597	55,97972658	0,218
21,71787416	0,58	75,70070771	0,123
26,30179095	0,497	95,27741297	0,081
28,74106559	0,443		
31,11318451	0,416		
36,69724444	0,361		
39,28906974	0,344		
45,32407813	0,299		
59,00712198	0,215		
64,64161266	0,189		
73,24095582	0,166		

Annexe 3.3 : Ensemble des valeurs expérimentales retenues pour la simulation du coefficient osmotique à 25°C

Auteurs	m_{HNO_3} (kg.mol ⁻¹)	(Φ)	Auteurs	m_{HNO_3} (kg.mol ⁻¹)	(Φ)	Auteurs	m_{HNO_3} (kg.mol ⁻¹)	(Φ)
[3.27]	2	1,048	[3.26]	0,6	0,95	[3.28]	2	1,057
[3.27]	3	1,112	[3.26]	0,7	0,957	[3.28]	2,5	1,095
[3.27]	4	1,172	[3.26]	0,8	0,964	[3.28]	3	1,133
[3.27]	5	1,231	[3.26]	0,9	0,971	[3.28]	4	1,202
[3.27]	6	1,287	[3.26]	1	0,979	[3.28]	5	1,256
[3.27]	7	1,338	[3.26]	1,2	0,994	[3.28]	6	1,298
[3.27]	8	1,382	[3.26]	1,4	1,009	[3.19]	1,58	1,009
[3.27]	9	1,432	[3.26]	1,6	1,025	[3.19]	2,12	1,0357
[3.27]	10	1,460	[3.26]	1,8	1,042	[3.19]	2,58	1,084
[3.27]	12	1,510	[3.26]	2	1,06	[3.19]	3,08	1,131
[3.27]	14	1,529	[3.26]	2,5	1,106	[3.19]	3,50	1,185
[3.27]	16	1,531	[3.26]	3	1,154	[3.19]	4,02	1,215
[3.27]	18	1,530	[3.26]	5,99	1,294	[3.19]	4,51	1,237
[3.27]	20	1,528	[3.30]	6,81	1,335	[3.19]	5,51	1,302
[3.27]	24	1,499	[3.30]	8,56	1,430	[3.19]	6,00	1,311
[3.27]	28	1,444	[3.30]	14,68	1,532	[3.19]	6,52	1,329
[3.29]	0,374	0,944	[3.30]	20,09	1,528	[3.19]	7,02	1,360
[3.29]	0,753	0,957	[3.30]	24,65	1,494	[3.19]	7,51	1,372
[3.29]	0,876	0,996	[3.28]	0,002	0,982	[3.19]	8,01	1,393
[3.29]	2,222	1,102	[3.28]	0,005	0,975	[3.19]	8,50	1,416
[3.29]	3,292	1,169	[3.28]	0,01	0,967	[3.19]	9,01	1,437
[3.29]	3,709	1,217	[3.28]	0,02	0,958	[3.19]	9,50	1,439
[3.29]	4,934	1,256	[3.28]	0,05	0,945	[3.19]	10	1,455
[3.29]	6,011	1,322	[3.28]	0,1	0,938	[3.19]	10,50	1,467
[3.29]	6,255	1,316	[3.28]	0,2	0,934	[3.19]	10,99	1,491
[3.26]	0,2	0,935	[3.28]	0,5	0,945	[3.19]	11,50	1,482
[3.26]	0,3	0,936	[3.28]	0,7	0,958	[3.19]	11,99	1,499
[3.26]	0,4	0,94	[3.28]	1	0,98			
[3.26]	0,5	0,944	[3.28]	1,5	1,018			

Annexe 3.4 : Polynômes de Chebychev

Les polynômes de Chebychev servent à approcher certaines intégrales ou à calculer certaines dérivées partielles. Ils sont caractérisés comme suit dans l'étude des coefficients d'activité :

$$X = \sqrt{I_s} \quad (\text{A3.4.1})$$

$$x = \frac{2X - X_{\max} - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}} \quad (\text{A3.4.2})$$

$$f(x) = 0,5 \cdot a_0 \cdot T_0(x) + a_1 \cdot T_1(x) + \dots + a_n \cdot T_n(x) \quad (\text{A3.4.3})$$

$$T_n(x) = 2x \cdot T_{n-1}(x) - T_{n-2}(x) \quad \text{avec} \quad T_0(x) = 1 \quad \text{et} \quad T_1(x) = x \quad (\text{A3.4.4})$$

Avec I_s la force ionique de la solution à la fraction molaire x (mol.kg^{-1})

Tableau A3.4.1 : Coefficients du polynôme de Chebychev permettant de calculer la dérivée partielle $(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial m^2})$ de l'équation (3.14)

Paramètre ($X = \sqrt{x_{\text{HNO}_3}}$)	$0 \leq X < 0,1$	$0,1 \leq X < 0,25$	$0,25 \leq X < 0,5$	$0,5 \leq X < 0,707$
Xmin	0	0,0941	0,237	0,487
Xmax	0,115	0,251	0,510	0,707
a0	753,004	1661,269	23013,105	56318,762
a1	177,742	655,737	11257,511	5820,445
a2	-154,953	398,257	751,902	-1236,842
a3	36,792	85,192	-370,249	-107,805
a4	-4,857	1,877	70,667	5,611
a5	1,238	0	-34,728	0,261
a6	-0,920	0	0	0

Tableau A3.4.2 : Coefficients du polynôme de Chebychev permettant de calculer la dérivée partielle $\left(\frac{\partial C_p^0}{\partial m^2}\right)$ de l'équation (3.16)

Paramètre ($X = \sqrt{x_{HNO3}}$)	$0 \leq X < 0,4$	$0,4 \leq X < 0,5$	$0,5 \leq X < 0,707$
Xmin	0	0,388	0,490
Xmax	0,428	0,529	0,707
a0	223,962	392,170	365,575
a1	115,601	-14,806	-1,484
a2	-7,280	-0,3832	0,892
a3	-13,188	3,243	-0,393
a4	-1,336	-0,131	0,065
a5	0,692	-0,844	0
a6	-0,117	0	0
a7	0,072	0	0
a8	-0,035	0	0
a9	0,017	0	0
a10	-0,009	0	0
a11	0,004	0	0
a12	-0,005	0	0

Tableau A3.4.3 : Coefficients du polynôme de Chebychev permettant de calculer la dérivée partielle $\left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial m^2}\right)$ de l'équation (3.21)

Paramètre ($X = \sqrt{x_{HNO3}}$)	$0 \leq X < 0,1$	$0,1 \leq X < 0,25$	$0,25 \leq X < 0,5$	$0,5 \leq X < 0,707$
Xmin	0	0,094	0,237	0,487
Xmax	0,115	0,251	0,510	0,707
a0	0,063	-40,072	-3951,495	-22416,407
a1	0,211	-35,136	-2589,802	-7673,253
a2	0,309	-21,466	-729,702	-873,402
a3	0,134	-7,741	-63,093	-15,579
a4	-0,009	-1,514	0	3,711
a5	-0,015	-0,144	0	0
a6	-0,002	0	0	0
a7	-0,001	0	0	0

Tableau A3.4.4 : Coefficients du polynôme de Chebychev permettant de calculer la dérivée partielle ($\frac{\partial C_{P1}}{\partial m^2}$) de l'équation (3.22)

Paramètre (X = $\sqrt{X_{HNO3}}$)	$0 \leq X < 0,4$	$0,4 \leq X < 0,475$	$0,475 \leq X < 0,707$
Xmin	0	0,389	0,470
Xmax	0,409	0,479	0,707
a0	-8,795	-18,433	-5,584
a1	-6,328	3,297	2,008
a2	-1,875	1,213	-0,647
a3	0,443	-0,059	0,272
a4	0,520	-0,176	-0,106
a5	0,144	-0,116	0,066
a6	0,0121	-0,070	-0,047
a7	-0,0003	0	0
a8	0,0004	0	0
a9	0,00067	0	0
a10	0,00030	0	0

RESUME DE LA THESE EN FRANÇAIS

Le retraitement des combustibles nucléaires usés par le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by Extraction) repose sur une étape préliminaire de dissolution qui se déroule en milieu acide nitrique concentré et chaud. Le pouvoir oxydant important des milieux de dissolution peut induire un phénomène de corrosion et fragiliser les équipements de structure qui y sont exposés, notamment les aciers inoxydables tels que l'acier 304L. Bien que l'acide nitrique, milieu réactionnel de dissolution, soit responsable des phénomènes de corrosion, la présence d'ions oxydants (Pu, Np...) peut changer la réaction cathodique et porter l'acier dans son domaine transpassif où il peut subir une corrosion intergranulaire. Par conséquent, la connaissance des ions oxydants, leur degré d'oxydation, leur comportement en solution et en corrosion est une nécessité pour mieux appréhender les phénomènes de corrosion et prédire les risques associés.

Tout d'abord, une étude expérimentale électrochimique couplée à des techniques analytiques ont permis d'appréhender le comportement électrochimique du plutonium en milieu HNO_3 , notamment l'oxydation du Pu(IV) en Pu(V) qui n'était pas identifiée dans ce milieu à ce jour. L'acquisition des données nécessaires à une modélisation électrochimique étant limitée par des facteurs physicochimiques (température et concentration en HNO_3), une étude paramétrique à l'aide d'un analogue chimique non radioactif (Ce(IV)/Ce(III)) a été entreprise. La détermination d'analogie Pu-Ce (loi d'équivalence) a alors permis d'estimer les évolutions des constantes thermodynamiques et cinétiques du plutonium dans des conditions de température et de concentration en HNO_3 supérieures aux limites physicochimiques.

Puis, l'étude du comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu HNO_3 en présence d'ions oxydants se compose de deux études complémentaires. Dans un premier temps une étude de la corrosion électrochimique a été réalisée en présence de Pu(VI) ou de Ce(IV). Cette étude révèle d'une part que le Pu(VI) ne contrôle pas le mécanisme de réduction contrairement au Ce(IV). Par conséquent, le Ce(IV) n'est pas un analogue du Pu(VI) en corrosion. D'autre part, elle montre que les produits de corrosion n'ont pas d'influence sur le mécanisme de corrosion et met en évidence un complexe Ce(IV)-Cr(III) qui inhibe la réduction du Ce(IV). Dans un second temps une étude de la corrosion chimique via des essais d'immersion a été entreprise. Elle a permis d'améliorer la connaissance du mécanisme de dissolution notamment en mettant en évidence la présence d'une couche de Cr(VI) en extrême surface qui pourrait avoir un lien avec le marquage des grains et les prémices de la corrosion intergranulaire.

Enfin, une modélisation thermodynamique basée sur les capacités calorifiques et les enthalpies libres a permis d'estimer les coefficients d'activité stœchiométrique, activités de l'eau et coefficients de dissociation du mélange binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à des températures supérieures à 25°C. Le recueil de ces données constitue une première étape dans la compréhension du comportement en corrosion des aciers inoxydables en milieu acide nitrique en présence d'ions oxydants.

MOTS CLES

Acide nitrique, Acier 304L, Cérium, Plutonium, Corrosion, Electrochimie, Thermodynamique, Coefficient d'activité

RESUME DE LA THESE EN ANGLAIS

The reprocessing of spent nuclear fuels by the PUREX process (Plutonium and Uranium Refining by Extraction) is based on a preliminary stage of dissolution which takes place in hot concentrated nitric acid. The high oxidizing power of dissolution media can induce corrosion phenomena and weaken the structural equipment exposed to it, especially stainless steels such as 304L steel. Although nitric acid is responsible of corrosion, the presence of oxidizing ions (Pu, Np ...) can change the cathodic reaction and bring the steel in its transpassive area where it may undergo intergranular corrosion. Therefore knowledge of oxidizing ions, their oxidation state, their behavior in solution and corrosion is necessary to lead to a better understanding and predict the corrosion associated risks.

First, an electrochemical experimental study coupled to analytical techniques enabled to understand the electrochemical behavior of the plutonium in HNO_3 medium, in particular the oxidation of Pu(IV) to Pu(V) which was not identified in this medium. The acquisition of data needed for an electrochemical modeling was limited by physicochemical factors so a parametric study with a non-radioactive chemical analogue (Ce(IV)/Ce(III)) was undertaken. The determination of some analogies between plutonium and cerium has enabled to estimate the evolution of thermodynamic and kinetic constants of plutonium in condition of temperature and concentration in HNO_3 higher than physicochemical limitations.

Then, the study of the corrosion behavior of 304L steel in HNO_3 medium in the presence of oxidizing ions consists of two complementary studies. First a study of the electrochemical corrosion was carried out in the presence of Pu(VI) or Ce(IV). On one hand, it reveals that the Pu(VI) does not control the reduction mechanism (contrary to Ce(IV)). On the other hand, it shows that the corrosion products do not have any influence on the corrosion mechanism and highlights a Ce(IV)-Cr(III) complex which inhibits the reduction of Ce(IV). Secondly a study of chemical corrosion was undertaken through immersion tests. It has improved the knowledge of the dissolution mechanism including highlighting the presence of an extreme surface layer of Cr(VI) that could be related to a grain marking and a preliminary step of intergranular corrosion.

Finally, a thermodynamic model based on the heat capacity and the free enthalpies was developed to estimate the stoichiometric activity coefficients, water activities and dissociation coefficients of the binary mixture $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at temperatures above 25°C . The acquisition of these data is a first step in understanding the corrosion behavior of stainless steels in nitric acid in the presence of oxidizing ions.

KEY WORDS

Nitric acid, Stainless steel 304L, Cerium, Plutonium, Corrosion, Electrochemistry, Thermodynamic, Activity coefficient